

# Zur Reaktion von 1,4-Pentadien-3-onen mit Phenylacetonitrilen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde  
des

Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Ulrich Ebner

aus Hergershausen/Kreis Dieburg

Marburg/Lahn 1976



# **Zur Reaktion von 1,4-Pentadien-3-onen mit Phenylacetonitrilen**

**INAUGURAL-DISSERTATION**

**zur**

**Erlangung der Doktorwürde**

**des**

**Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**



**vorgelegt von**

**Ulrich Ebner**

**aus Hergershausen/Kreis Dieburg**

**Marburg/Lahn 1976**



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 15. 12. 1976

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 1976

Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Otto

Mitberichterstatter: Prof. Dr. B. Unterhalt

Meinen Eltern gewidmet

Meine Eltern, Hr. u. Fr. Dr. Dr. Dr.

Der erste große Schritt der Entwicklung  
und der erste große Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung

Der erste große Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung

Der erste große Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung  
der ersten großen Schritt der Entwicklung



Die vorliegende Arbeit entstand am  
Institut für Pharmazeutische Chemie  
und Lebensmittelchemie der Philipps-  
Universität Marburg/Lahn auf Anregung  
und unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. H.-H. Otto.

Für seine großzügige Unterstützung  
und seinen stets hilfreichen Rat  
möchte ich ihm an dieser Stelle  
herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft  
bin ich für Sachbeihilfen zu Dank  
verpflichtet.

Herrn Dr. R. Matusch danke ich für die  
Anfertigung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und für  
seine Hilfe bei deren Interpretation.



## Inhaltsverzeichnis

### A. Theoretischer Teil

|                                                                                      | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                        | 1     |
| 2. Umsetzung von trans-trans-1,5-Diaryl-1,4-pentadien-3-onen mit Phenylacetonitrilen | 5     |
| 2.1. Umsetzung von Dibenzalaceton mit Phenylacetonitril                              | 5     |
| 2.2. Darstellung weiterer 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile                   | 12    |
| 2.3. Darstellung von zu <u>4</u> isomeren Cyclohexanderivaten                        | 15    |
| 2.4. Bestimmung der Dipolmomente                                                     | 19    |
| 2.5. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur Strukturaufklärung                            | 24    |
| 3. Kondensation der Cyclohexanderivate mit aromatischen Aldehyden                    | 28    |
| 3.1. Kondensation von <u>4</u> mit aromatischen Aldehyden                            | 29    |
| 3.2. Kondensation von <u>6</u> mit aromatischen Aldehyden                            | 34    |
| 3.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von <u>9b</u> zur Strukturaufklärung              | 41    |
| 4. Umsetzung von cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on mit Phenylacetonitril       | 42    |
| 5. Darstellung und Untersuchung einiger weiterer 1,4-Pentadien-3-one                 | 44    |
| 5.1. Darstellung von 3-Butenonen                                                     | 45    |

|        |                                                                                                                                                                                                       |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2.   | Umsetzungen der 3-Butenone mit aromatischen Aldehyden                                                                                                                                                 | 46 |
| 5.2.1. | Umsetzungen der 3-Butenone zu substituierten 1,4-Pentadien-3-onen                                                                                                                                     | 46 |
| 5.2.2. | Umsetzung der 3-Butenone zu 4-Pyranonen                                                                                                                                                               | 47 |
| 5.2.3. | Reaktionen von 4-Pyranonen mit Alkali                                                                                                                                                                 | 52 |
| 5.2.4. | Reaktion des 1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on                                                                                                                                                           | 59 |
| 5.3.   | Reaktionen von Mesityloxid mit aromatischen Aldehyden                                                                                                                                                 | 65 |
| 6.     | Reaktionen von substituierten Pentadienonen mit Phenylacetonitrilen                                                                                                                                   | 66 |
| 6.1.   | Umsetzung von <u>13</u> mit Phenylacetonitrilen                                                                                                                                                       | 67 |
| 6.2.   | Umsetzung von 2,4-Dimethyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on ( <u>16</u> ) mit Phenylacetonitrilen                                                                                                      | 71 |
| 6.3.   | Umsetzung von 1-Aryl-5-methyl-1,4-hexadien-3-onen <u>19</u> mit CH-aciden Verbindungen                                                                                                                | 75 |
| 6.3.1. | Umsetzung mit Phenylacetonitril                                                                                                                                                                       | 75 |
| 6.3.2. | Umsetzung mit Malonsäuredinitril                                                                                                                                                                      | 76 |
| 7.     | Versuche zur Darstellung von Monokondensationsprodukten aus 3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrilen <u>20</u> und aromatischen Aldehyden                                                    | 82 |
| 7.1.   | Direkte Umsetzung mit aromatischen Aldehyden                                                                                                                                                          | 83 |
| 7.2.   | Umsetzung mit Pyrrolidin zu Enaminen und deren Reaktion mit aromatischen Aldehyden                                                                                                                    | 84 |
| 8.     | Umsetzung der 3,5-Diarylidene-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitrile <u>8</u> und <u>9</u> , sowie der 3-Arylidene-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitrile <u>7</u> mit CH-aciden Verbindungen | 85 |

|                                                                                                                                     | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 8.1. Umsetzung von <u>8a</u> mit Malonsäuredinitril                                                                                 | 85    |
| 8.2. Umsetzung von <u>9</u> mit Malonsäuredinitril                                                                                  | 91    |
| 8.3. Umsetzung von <u>7a</u> mit Malonsäuredinitril                                                                                 | 92    |
| 9. Darstellung und Umsetzung von Cyclohexadienonen                                                                                  | 94    |
| 9.1. Umsetzung der 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile <u>4</u> und <u>6</u> mit Brom und Abspaltung von HBr                   | 95    |
| 9.2. Umsetzung von 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-nitril ( <u>20d</u> ) mit Brom und Abspaltung von HBr | 100   |
| 9.3. Umsetzung der 1,2,6-Triaryl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-nitrile <u>34</u> mit CH-aciden Verbindungen                             | 101   |
| 10. Zusammenfassung                                                                                                                 | 108   |
| 11. Literaturverzeichnis                                                                                                            | 167   |

## B. Experimenteller Teil

|                                                                                           | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Allgemeine Bemerkungen                                                                    | 113   |
| 6-Cyano-1,5,6-triphenyl-1-hexen-3-on <u>3a</u>                                            | 114   |
| 4-Oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>4a</u>                                    | 115   |
| 2e,6a-Di-(4-methylphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-<br>4-oxo-cyclohexan-1-nitril <u>4b</u>      | 115   |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>4c</u>                 | 116   |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-2e,6a-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-<br>cyclohexan-1-nitril <u>4d</u>      | 117   |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-2e-(4-methoxyphenyl)-4-oxo-6a-<br>phenyl-cyclohexan-1-nitril <u>4e</u> | 117   |
| 2e-(4-Methoxyphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-4-oxo-6a-<br>phenyl-cyclohexan-1-nitril <u>4f</u> | 118   |
| 2e,6a-Di-(4-methoxyphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-<br>4-oxo-cyclohexan-1-nitril <u>4g</u>     | 119   |
| 1e-(4-Nitrophenyl)-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>4h</u>                 | 119   |
| 4-Oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>6a</u>                                    | 121   |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-4-oxo-2e,6e-diphenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>6b</u>                 | 121   |
| 2e,6e-Di-(4-methylphenyl)-4-oxo-1e-phenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>6c</u>               | 122   |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-<br>cyclohexan-1-nitril <u>6d</u>      | 123   |
| 1e,2e,6e-Tri-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-<br>nitril <u>6e</u>                     | 123   |
| 5Z-(4-Methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-<br>cyclohexan-1-nitril <u>7a</u>        | 124   |

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3'Z-(4-Methoxyphenyl)-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-<br>4-oxo-1-phenyl-cyclohexan-1-nitril <u>7c</u>          | 125 |
| 3'Z,5'E-Dibenzyliden-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-<br>cyclohexan-1-nitril <u>8a</u>                           | 126 |
| 3'Z,5'Z-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6a-<br>triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>8b</u>                | 127 |
| 3'E,5'E-Dibenzyliden-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-<br>cyclohexan-1-nitril <u>9a</u>                           | 128 |
| 3'E,5'E-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6e-<br>triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>9b</u>                | 129 |
| 3'E,5'E-Dibenzyliden-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-<br>4-oxo-1e-phenyl-cyclohexan-1-nitril <u>9c</u>          | 130 |
| 3'E,5'E-Dibenzyliden-1e-(4-chlorphenyl)-2e,6e-di-<br>(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril <u>9d</u> | 130 |
| 2-Methyl-1-phenyl-1-penten-3-on <u>12a</u>                                                                | 132 |
| 2-Äthyl-1-phenyl-1-buten-3-on <u>12b</u>                                                                  | 132 |
| 2-Methyl-1-phenyl-1-buten-3-on <u>12c</u>                                                                 | 133 |
| 1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on <u>12d</u>                                                                 | 133 |
| 2-Äthyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on <u>13a</u>                                                        | 134 |
| 2-Äthyl-5-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-1,4-<br>pentadien-3-on <u>13b</u>                                      | 135 |
| 2-Äthyl-5-(4-chlorphenyl)-1-phenyl-1,4-<br>pentadien-3-on <u>13c</u>                                      | 135 |
| 2-Methyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on <u>13d</u>                                                       | 136 |
| 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on <u>14</u>                                                    | 136 |
| 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-tetrahydro-4-pyranon <u>15a</u>                                                 | 137 |
| 2-(4-Chlorphenyl)-3,5-dimethyl-6-phenyl-tetrahydro-<br>4-pyranon <u>15b</u>                               | 137 |

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3,5-Dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-6-phenyl-tetrahydro-4-pyranon <u>15c</u>                   | 138 |
| 3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-nitrophenyl)-tetrahydro-4-pyranon <u>15d</u>                       | 139 |
| 3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-tetrahydro-4-pyranon <u>15e</u>                      | 139 |
| 3,5-Dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-carbaldehyd <u>17a</u>                       | 140 |
| 3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-carbaldehyd <u>17b</u>            | 141 |
| 1,3-Dibutyro-2,4-di-(4-chlorphenyl)-cyclobutan <u>18</u>                                  | 141 |
| 5-Methyl-1-phenyl-1,4-hexadien-3-on <u>19a</u>                                            | 142 |
| 1-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-1,4-hexadien-3-on <u>19b</u>                                   | 143 |
| 3-Äthyl-1-(4-chlorphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2-phenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20a</u> | 144 |
| 3-Äthyl-6-(4-chlorphenyl)-4-oxo-1,2-diphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20b</u>               | 145 |
| 3-Methyl-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20c</u>                          | 146 |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2e,6e-diphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20d</u>           | 147 |
| 3-Methyl-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20e</u>                          | 147 |
| 1e-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>20f</u>           | 148 |
| 3,5-Dimethyl-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>21a</u>                         | 149 |
| 1-(4-Methoxyphenyl)-3,5-dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>21b</u>        | 150 |

|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1-(4-Chlorphenyl)-3,5-dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-<br>cyclohexan-1-nitril <u>21c</u>                                                 | 150 |
| 6-(4-Chlorphenyl)-7-cyano-2-methyl-7-phenyl-2-<br>hepten-4-on <u>23</u>                                                              | 151 |
| 4-Dicyanomethyliden-2,2-dimethyl-6-phenyl-<br>cyclohexan-1,1-dinitril <u>25a</u>                                                     | 152 |
| 6-(4-Chlorphenyl)-4-dicyanomethyliden-2,2-dimethyl-<br>cyclohexan-1,1-dinitril <u>25b</u>                                            | 153 |
| 4-(4-Chlorphenyl)-3-cyano-2-methoxy-6-(2-methyl-1-<br>propenyl)-pyridin <u>26</u>                                                    | 154 |
| 2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-<br>4,5a,6e,7e-tetraphenyl-4H-chromen <u>30a</u>                                 | 155 |
| 2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-<br>4,5e,6e,7e-tetraphenyl-4H-chromen <u>30b</u>                                 | 156 |
| 2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-<br>5e,7e-(4-methylphenyl)-4,6e-diphenyl-4H-chromen <u>30c</u>                   | 156 |
| 2-Amino-8-benzyliden-6e-(4-chlorphenyl)-3,6-dicyano-<br>5,6,7,8-tetrahydro-5e,7e-(4-methylphenyl)-4-phenyl-<br>4H-chromen <u>30d</u> | 157 |
| 2-Amino-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-8-(4-methyl-<br>benzyliden)-4-(4-methylphenyl)-5e,6e,7e-triphenyl-<br>4H-chromen <u>30e</u>   | 158 |
| 2-Amino-3,6-dicyano-4-(4-methylphenyl)-5,6,7,8-<br>tetrahydro-5a,6e,7e-triphenyl-4H-chromen <u>32</u>                                | 159 |
| 3,5-Dibromo-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>33a</u>                                                              | 160 |
| 3,5-Dibromo-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-<br>1-nitril <u>33b</u>                                                              | 161 |
| 3,5-Dibromo-2e,6a-di-(4-methylphenyl)-1-(4-nitro-<br>phenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril <u>33c</u>                                    | 161 |

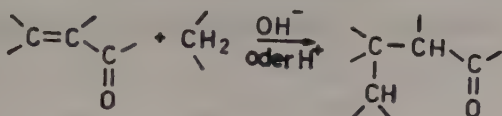
|                                                                                                      | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4-Oxo-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-nitril <u>34a</u>                                          | 162   |
| 2,6-Di-(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-<br>2,5-cyclohexadien-1-nitril <u>34b</u>            | 163   |
| 5-Bromo-1-(4-chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2,6-<br>diphenyl-cyclohexan-1-nitril <u>35</u>              | 163   |
| 1-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-4-oxo-2,6-diphenyl-2-<br>cyclohexen-1-nitril <u>36</u>                    | 164   |
| 4-Methyliden-(4'-cyano-4'-methoxycarbonyl)-1,2,6-<br>triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-nitril <u>37b</u> | 165   |

## Theoretischer Teil



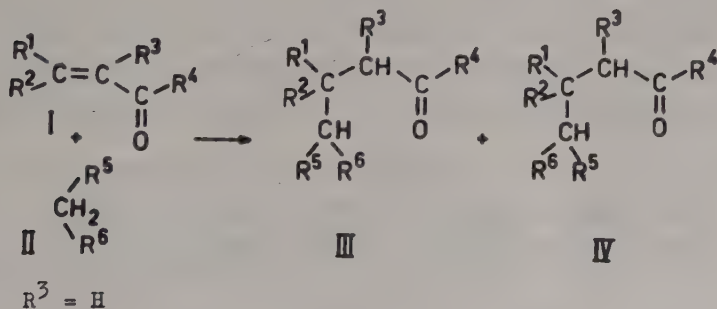
# 1. Einleitung

Die Reaktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, Ketonen oder Estern mit CH-aciden Verbindungen im alkalischen oder sauren Medium wird als "Michael-Addition" bezeichnet <sup>1)</sup>. Wie auch bei anderen nucleophilen Additionen wird durch Basenkatalyse



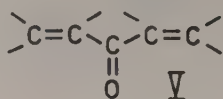
die Reaktionsfähigkeit der CH-aciden Komponente erhöht, während bei der durch Säure katalysierten "Michael-Reaktion" die Additionsfähigkeit der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindung gesteigert wird. Diese Reaktion hat zur Bildung einer neuen C-C-Bindung mannigfache präparative Bedeutung erlangt, wobei besonders die Variation nach Robinson zur Annelierung bei der Synthese z.B. von Terpenen erhebliche Fortschritte gebracht hat <sup>2)</sup>.

Wird an das System I eine unsymmetrisch substituierte Methylengruppe II addiert, so sollten die Diastereomeren III und IV entstehen. Wie H.G.O. Becker u. Mit. <sup>3)</sup> nachweisen konnten,



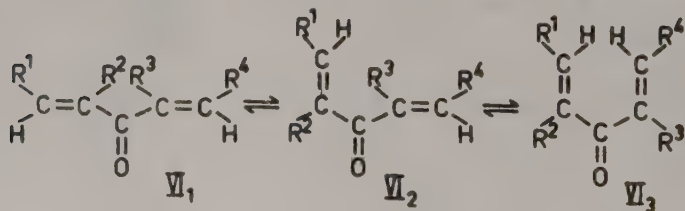
verläuft die Michael-Addition in Gegenwart von Basen in einigen untersuchten Beispielen vollkommen stereoselektiv. Jedoch ist das bisher vorliegende experimentelle Material für eine allgemeine Aussage noch nicht ausreichend.

Das gilt im besonderen für solche Reaktionen, bei denen als Acceptoren der Methylenkomponente doppelt  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Verbindungen, wie z.B. 1,4-Pentadien-3-one der allgemeinen



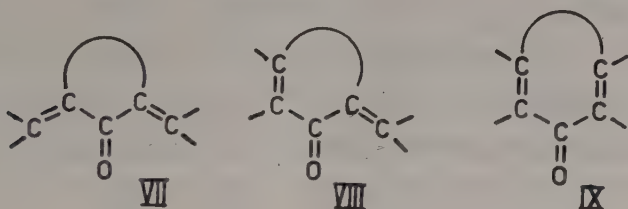
Struktur V eingesetzt werden. Zwar liegen besonders in der älteren Literatur <sup>4, 2)</sup> einige Einzelbeobachtungen über die Reaktionen solcher Systeme vor, eine genauere Untersuchung besonders im Hinblick auf sterische Gesichtspunkte steht jedoch noch aus.

Ich versuchte nun im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionsfähigkeit solcher  $\alpha, \beta$ - $\alpha', \beta'$ -ungesättigten Ketone hauptsächlich mit Phenylacetonitrilen zu ermitteln. Besonders interessant erschien die Frage, wie sich Konfiguration und Konformation der 1,4-Pentadien-3-one auf die Endprodukte und deren Stereochemie auswirken. Das 1,4-Pentadien-3-on-System kann, wie in VI "frei drehbar" um die zur Carbonylgruppe benachbarten C-C-Bindungen sein, d.h. in einer offenkettigen Form



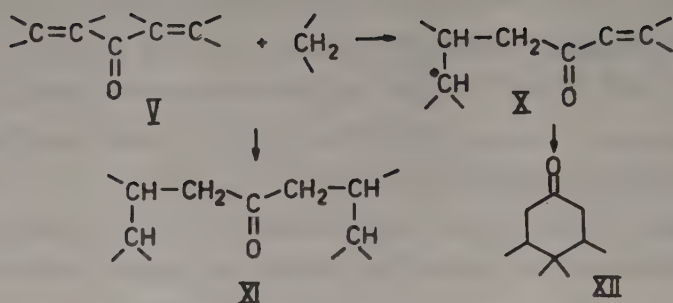
vorliegen. Dabei sollte man, zumindest in Lösung, ein Gleichgewicht zwischen den Konformeren  $VI_1$ ,  $VI_2$  und  $VI_3$  erwarten. Sind in VI  $R^2 = R^3 = H$ , so ist neben der in der Formel wiedergegebenen trans-Konfiguration an den C=C-Bindungen auch cis-Konfiguration möglich.

Neben der beweglichen offenkettigen Form VI können durch Substituenten oder Ringbildung die verschiedenen bei VI möglichen Konformationen fixiert werden. Das führt zu den allgemeinen Systemen VII - IX.



fixiert:    s-cis/s-cis            s-trans/s-cis            s-trans/s-trans

Unabhängig von Konformation und Konfiguration sind bei der Michael-Addition dieser Systeme mit zwei aktivierten Doppelbindungen zunächst mehrere Reaktionsprodukte zu erwarten. Einmal ist ein 1:1-Additionsprodukt X denkbar, zum anderen ist, bei einem Überschuß der Methylenkomponente, ein 2:1-Additionsprodukt XI möglich. Während XI keine weitere Michael-Addition zuläßt, kann in X eine weitere, intramolekulare, Michael-Addition folgen. Dies ist möglich, da in dem Molekül noch ein acides Proton am  $C^*$  und eine aktivierte Doppelbindung vorhanden sind.



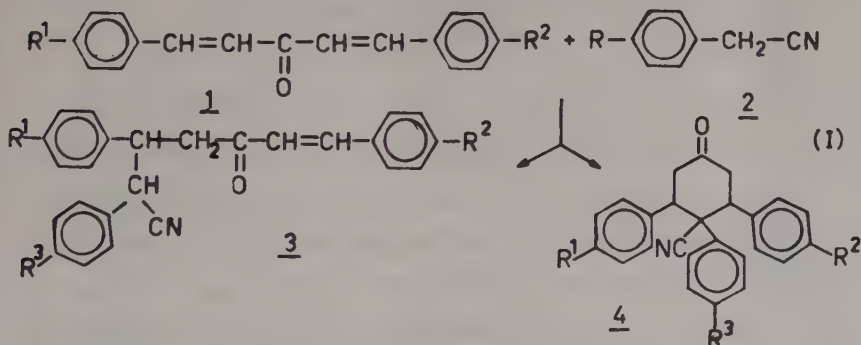
Durch diese zweite intramolekulare Michael-Addition kommt es zum Ringschluß, womit ein allgemeines Verfahren zur Umwandlung von 1,4-Pentadien-3-onen zu substituierten Cyclohexanderivaten gegeben sein sollte. Neben dieser Cyclisierung sind bei geeigneten Substituenten in X und XI eventuell weitere Reaktionen zwischen diesen Substituenten und der Carbonylgruppe zu berücksichtigen.

Ziel meiner Arbeit war es nun die Reaktionsmöglichkeiten der verschiedenen Pentadienonsysteme am Beispiel der Umsetzungen mit Phenylacetonitrilen zu untersuchen. Mein besonderes Interesse galt dabei der Frage nach der Abhängigkeit von Konstitution und sterischem Bau der Endprodukte von Substitution, Konfiguration und Konformation der 1,4-Pentadien-3-one.

## 2. Umsetzung von trans-trans-1,5-Diaryl-1,4-pentadien-3-onen mit Phenylacetonitrilen

### 2.1. Umsetzung von Dibenzalacetone mit Phenylacetonitril

Die Umsetzung von Dibenzalacetone (1a;  $R^1 = R^2 = H$ ) mit Phenylacetonitril (2a;  $R^3 = H$ ) in Gegenwart von Natriummethylat wurde erstmals von Helmkamp, Tanghe und Plati <sup>5)</sup> untersucht. Sie konnten bei Raumtemperatur drei isomere Produkte isolieren, von denen sie, auf Grund ihrer Oxidierbarkeit durch  $KMnO_4$  in Aceton, für zwei eine offenkettige Struktur 3 annehmen. Für das dritte Isomere, welches sie bei Siedetemperatur als einziges Produkt erhielten, nehmen sie die Struktur des Cyclohexanderivates 4a an. Eine genaue Charakterisierung der drei Produkte, besonders bezüglich der räumlichen Anordnung der Substituenten, konnten sie jedoch nicht geben.



Entsprechend den Angaben von Helmkamp u. Mit. <sup>5)</sup> erhielt ich bei der Umsetzung von 1a mit 2a auch bei Verwendung anderer Basen, wie z.B. wäßrige Natronlauge, stets nur ein einheitliches Produkt mit dem Schmelzpunkt  $191^{\circ}C$ , wenn das

Reaktionsprodukt aus Äthanol mit ca. 5 Tropfen wäßriger Natronlauge umkristallisiert wurde. Hierbei handelt es sich nach Helmkamp um das Cyclohexanderivat 4a. Versetzte ich jedoch das Äthanol nicht mit Natronlauge, sondern mit wenigen Tropfen Eisessig vor dem Umkristallisieren, so konnte ich bei der Umsetzung von 1a mit 2a ein weiteres Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt ( $161^{\circ}\text{C}$ ) mit dem des einen beschriebenen offenkettigen Isomeren identisch ist.

Wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3a (Abb.1) zu sehen ist, sind zwei Vinylprotonen vorhanden, deren rechter Teil des AB-Systems bei  $\delta = 6,66\text{ ppm}$  mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 16\text{ Hz}$  erscheint. Der linke Teil wird von dem Multipllett der Phenylprotonen überdeckt. Die übrigen Protonen erscheinen zwischen 2,9 und 4,35 ppm und sind nicht ohne weiteres zuzuordnen.

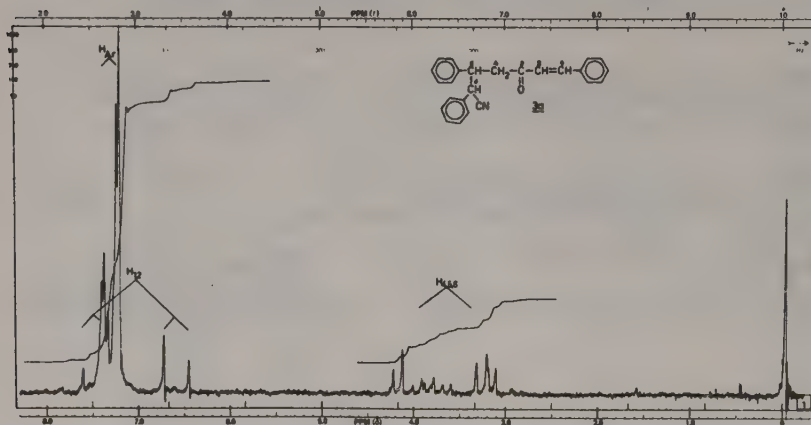


Abb. 1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 6-Cyano-1,5,6-triphenyl-1-hexen-3-on (3a) in  $\text{CDCl}_3$

Im IR-Spektrum von 3a (Abb.2) ist deutlich die Bande für die olefinische C=C-Bindung bei  $1628\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Carbonylbande ist wegen des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Systems zu kleineren Wellenzahlen ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben, während die Nitrilbande bei relativ hohen Wellenzahlen ( $2235\text{ cm}^{-1}$ ) erscheint.

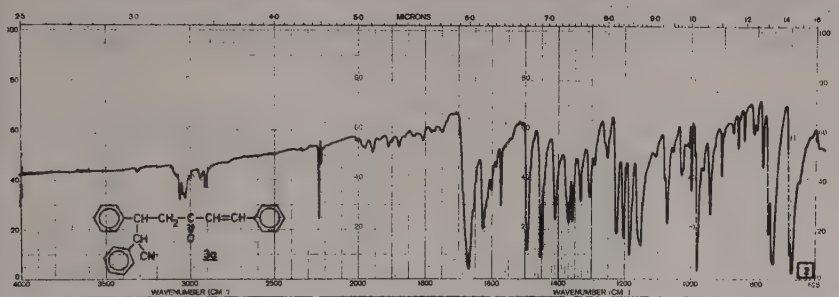
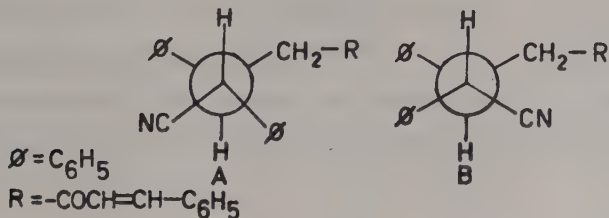


Abb. 2 : IR-Spektrum von 6-Cyano-1,5,6-triphenyl-1-hexen-3-on (3a) in KBr

Dadurch bestätigte sich die von Helmkamp angenommene offenkettige Struktur, wobei mir allerdings eine Zuordnung zu dem entsprechenden Diastereomeren A oder B nicht möglich war, insbesondere als ich das zweite mögliche Diastereomere mit dem von Helmkamp beschriebenen Schmelzpunkt von  $144^{\circ}\text{C}$  nicht isolieren konnte.

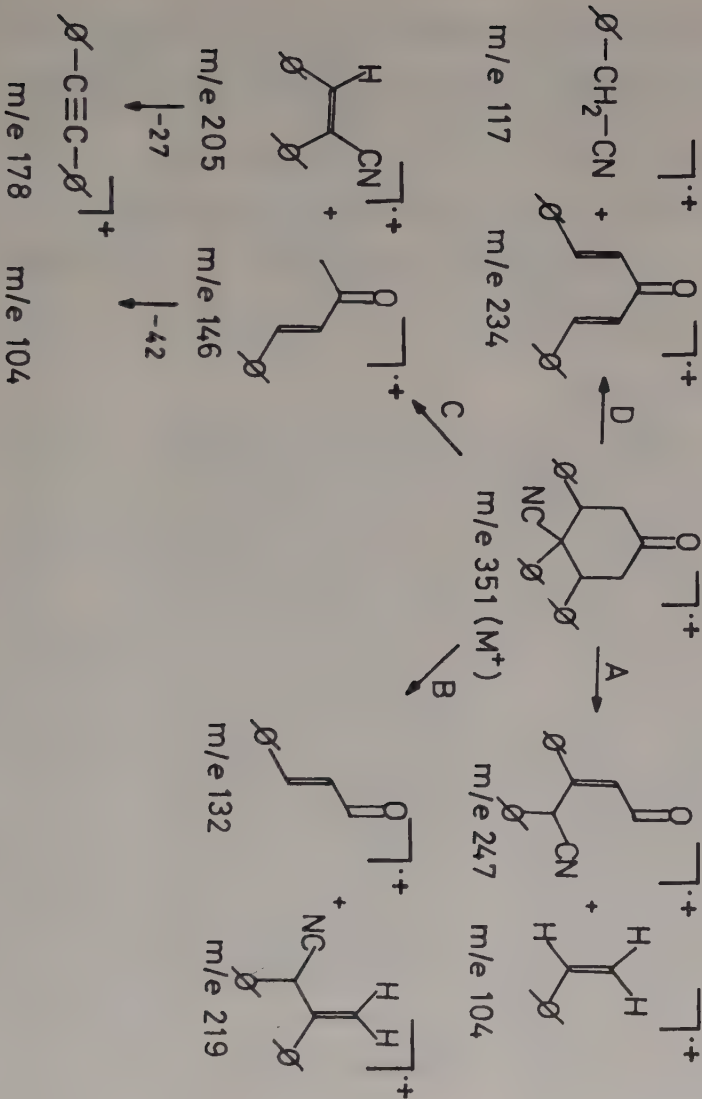


Das IR-Spektrum des bei  $191^{\circ}\text{C}$  schmelzenden Produktes 4a (Abb.3) zeigt eine sehr intensive Absorption bei  $1715\text{ cm}^{-1}$ , die einem gesättigten Keton zugeordnet werden muß. Eine schwache Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  kann als Oberschwingung dieser starken Carbonylabsorption angesehen werden <sup>6,7</sup>). Im Bereich von  $2900$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  erscheinen aromatische und aliphatische CH-Valenzschwingungen, während bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Nitrilbande zu sehen ist.



Abb. 3 : IR-Spektrum von 4-Oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (4a) in KBr

Das Massenspektrum von 4a zeigt die für cyclische Ketone charakteristische Fragmentierung (Schema). So findet man die typische Spaltung der Bindungen zur Carbonylgruppe unter Bildung der Bruchstücke  $m/e$  219 und  $m/e$  132 (Weg A), sowie die Bruchstücke  $m/e$  247 und  $m/e$  104 (Weg B). Einen weiteren typischen Zerfall stellt m.E. Weg C dar. Hier tritt die Fragmentierung an der C-2/C-3-Bindung bzw. an der C-1/C-6-Bindung ein, wodurch 2,3-Diphenylacrylnitril ( $m/e$  205, rel. Inten-

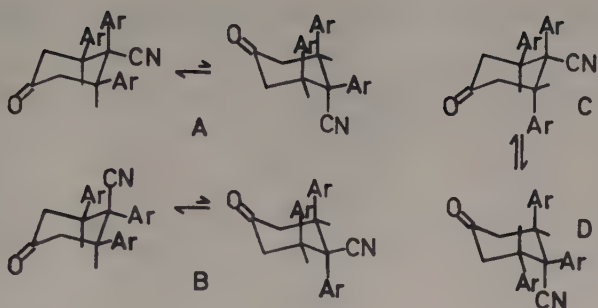


MS-Schema von 4a

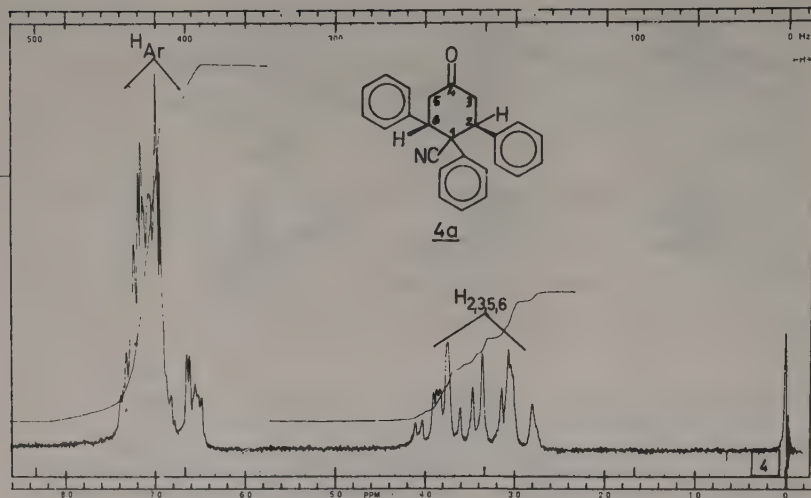
sität 100 %) und Benzylidenaceton ( $m/e$  146) entstehen. Das 2,3-Diphenylacrylnitril zerfällt wiederum unter Abspaltung von HCN in Diphenylacetylen ( $m/e$  178). Der vierte Weg (Weg D) ist praktisch ein Zerfall in die Ausgangsprodukte - Retro Michael-Addition - unter Entstehung der Bruchstücke  $m/e$  234 und  $m/e$  117. Das Massenspektrum ist somit eine Bestätigung der von Helmkamp vorgeschlagenen Cyclohexanstruktur. Eine Aussage über den sterischen Bau des Moleküls läßt sich hieraus jedoch nicht machen.

Eine Aussage über den sterischen Bau versuchte ich nun mit Hilfe des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums machen zu können.

Für die Struktur des Cyclohexanderivates 4a ergeben sich, wie bei den entsprechenden Cyclohexan-1,1-diestern <sup>8)</sup>, mehrere Möglichkeiten. Neben der Isomeriemöglichkeit an den C-Atomen 2 und 6, an denen die Aromaten cis oder trans zueinander stehen können, ist wegen der verschiedenen Substituenten an C-1 auch hier Isomerie möglich. Dies führt dazu, daß zwei Isomere mit 2,6-diäquatorialer Stellung der Aromaten (A und B) möglich sind, deren Konformere mit diaxialen Aromaten wegen zu starker sterischer Hinderung m.E. nicht in Frage kommen. Andererseits führt die Verschiedenheit der beiden Substituenten an C-1 bei 2,6-axial-äquatorialer Stellung der Aromaten nicht zu zwei verschiedenen Konfigurationen. Die Formen C und D stellen vielmehr zwei mögliche Konformationen ein und derselben Verbindung dar.



Beim Vorliegen der Formen A oder B sollte man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Protonen an C-2 und C-6 sowie an C-3 und C-5 auf Grund der  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls identische ABX- bzw.  $A_2X$ -Systeme für beide Hälften des Moleküls erwarten. Wie aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4a (Abb.4) ersichtlich, ist das jedoch nicht der Fall. Man erhält statt dessen eine Vielzahl von Resonanzsignalen, im Bereich von 2,8 bis 4,1 ppm, die nicht ohne weiteres zuzuordnen sind, was auf eine Nicht-äquivalenz der beiden Protonensysteme hindeutet. Eine genaue Strukturbestimmung ist nicht ohne weiteres möglich, was mich veranlaßte mehrere analoge Verbindungen zu synthetisieren, bei denen verschiedene Substituenten an den Aromaten einen Hinweis auf die Struktur geben können, wenn man die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren betrachtet.



**Abb. 4 :**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Oxo-1,2,6-triphenylcyclohexan-1-nitril (**4a**) in  $\text{CDCl}_3$

## 2.2. Darstellung weiterer 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile

Die Darstellung der analogen Verbindungen **4b** bis **4h** (Tab.1) gelang ebenso glatt in guten Ausbeuten in Methanol bei Raumtemperatur in Gegenwart von Basen, wie wäßriger Natronlauge oder Natriummethylat, wie die Darstellung von **4a**. Allerdings konnte ich hier nie offenkettige, der Verbindung **3a** analoge Substanzen isolieren. Selbst Versuche mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B<sup>R</sup>) als Base, mit dem ich ebenfalls Cyclohexanderivate erhielt, oder mit basischen Ionenaustauschern, bei denen ich nur Ausgangsprodukte isolieren konnte, führten nicht zu offenkettigen Produkten.

Tab. 1 : 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (4)

| Nr.       | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>  | Schmp. ° C +) |
|-----------|------------------|------------------|-----------------|---------------|
| <u>4b</u> | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | NO <sub>2</sub> | 220 - 222 E   |
| <u>4c</u> | H                | H                | Cl              | 180 - 181 E   |
| <u>4d</u> | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | Cl              | 213 - 214 E   |
| <u>4e</u> | H                | OCH <sub>3</sub> | Cl              | 186 - 188 E   |
| <u>4f</u> | H                | OCH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> | 208 - 209 E   |
| <u>4g</u> | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> | 187 - 189 E   |
| <u>4h</u> | H                | H                | NO <sub>2</sub> | 212 - 213 E   |

+) umkristallisiert aus: E = Eisessig

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4b (Abb.5) zeigt, daß die Aromaten in 2- und 6-Stellung nicht äquivalent sind, denn man findet, wie auch bei den Verbindungen 4d und 4g (vgl. Tab. 2), für

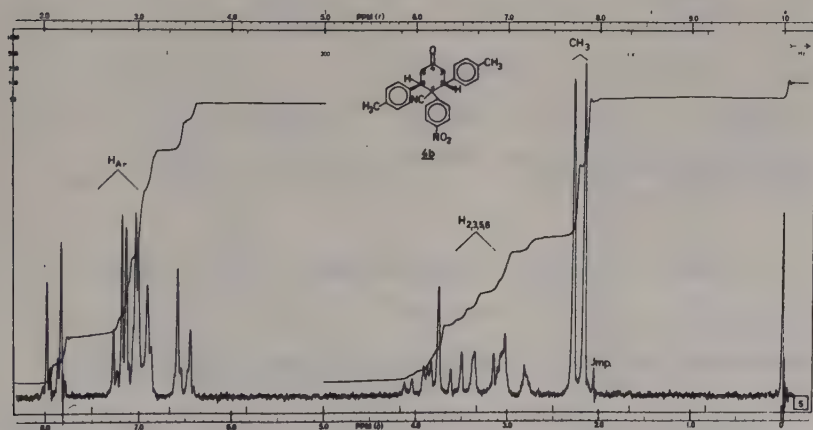


Abb. 5 : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2,6-Di-(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (4b) in CDCl<sub>3</sub>

die p-ständigen Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  getrennte Signale. Bei äquivalenter Anordnung sollte man dagegen nur ein Signal mit doppelter Intensität erwarten, wie es auch in anderen Fällen <sup>8)</sup> gefunden wurde.

Tab. 2 :  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (4); alle Werte in  $\delta$  ppm gegen TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $37^\circ\text{C}$

| Nr.       | $\text{H}^{2,3,5,6}$ <sup>+) </sup> | $\text{H}^{\text{arom.}}$ | $R^1$  | $R^2$  | $R^3$ |
|-----------|-------------------------------------|---------------------------|--------|--------|-------|
| <u>4a</u> | 2,6-4,2 M                           | 6,5-7,5 M                 | -      | -      | -     |
| <u>4b</u> | 2,8-4,1 M                           | 6,5-8,0 M                 | 2,25 S | 2,35 S | -     |
| <u>4c</u> | 2,8-4,2 M                           | 6,5-7,5 M                 | -      | -      | -     |
| <u>4d</u> | 2,7-4,1 M                           | 6,4-7,4 M                 | 2,25 S | 2,35 S | -     |
| <u>4e</u> | 2,7-4,2 M                           | 6,5-7,6 M                 | 3,7 S  | -      | -     |
| <u>4f</u> | 2,8-4,2 M                           | 6,5-8,1 M                 | 3,7 S  | -      | -     |
| <u>4g</u> | 2,7-4,2 M                           | 6,5-8,1 M                 | 3,75 S | 3,65 S | -     |
| <u>4h</u> | 2,8-4,5 M                           | 6,6-8,1 M                 | -      | -      | - ++) |

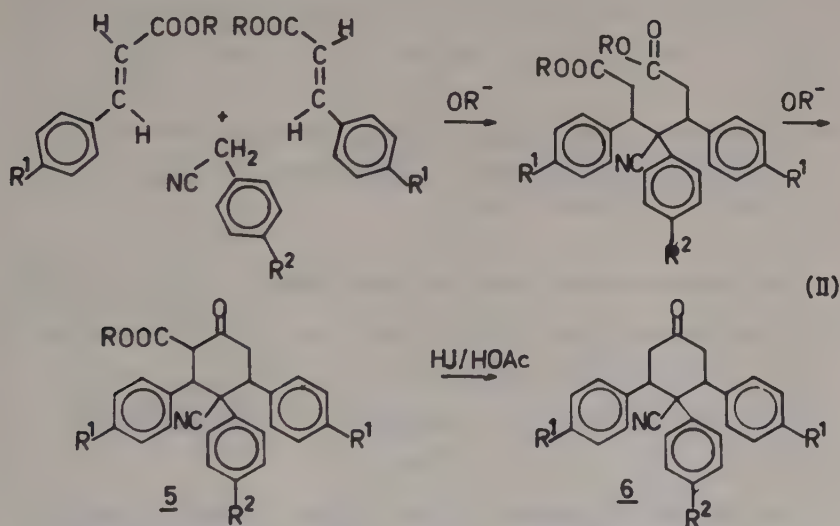
+ ) S = Singulett, M = Multipllett

++ ) LM =  $\text{DMSO-d}_6$

Diese Daten legen die Vermutung nahe, daß in allen Verbindungen 4a bis 4h die Form C/D vorliegt, zumal bei allen Umsetzungen nur eine einheitliche Substanz erhalten wurde.

### 2.3. Darstellung von zu 4 isomeren Cyclohexanderivaten

Auf völlig anderem Wege konnten Helmkamp u. Mit. <sup>5)</sup> eine zu 4a isomere Verbindung herstellen. Bereits 1900 beschrieb Erlenmeyer <sup>9)</sup> die Addition von Phenylacetonitril an Zimtsäureester. Avery <sup>10)</sup> gelang es 1928 in einer doppelten Michael-Addition den  $\beta$ -Ketoester 5 herzustellen, und Helmkamp u. Mit. <sup>5)</sup> konnten durch Verseifung und Decarboxylierung von 5a, das zu 4a isomere Produkt 6a erhalten ( $R^1 = R^2 = H$ ).



Wie die Schmelzpunkte von 4a ( $191^\circ C$ ) und 6a ( $212^\circ C$ ) zeigen, sind diese Verbindungen nicht identisch. Helmkamp konnte jedoch keine Begründung für die unterschiedlichen Schmelzpunkte geben. Dies veranlaßte mich die Versuche von

Helmkamp nachzuarbeiten und darüber hinaus eine Reihe analoger Produkte darzustellen, um sie den Verbindungen 4 gegenüberstellen zu können. Diese sind in Tab.3 zusammengestellt.

Tab. 3 : 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (6)

| Nr.       | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | Schmp. ° C +) |   |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------|---|
| <u>6a</u> | H               | H               | 213 ++)       | A |
| <u>6b</u> | H               | Cl              | 219 - 220     | A |
| <u>6c</u> | CH <sub>3</sub> | H               | 184 - 185     | E |
| <u>6d</u> | CH <sub>3</sub> | Cl              | 225 - 226     | E |
| <u>6e</u> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 235 - 236     | E |

+) umkristallisiert aus: A = Äthanol, E = Eisessig

++) Lit. 5 : Schmp.: 213° C

Wie bereits erwähnt sind die Schmelzpunkte der entsprechenden Verbindungen 4 und 6 nicht identisch. So sind die Schmelzpunkte vergleichbarer Substanzen wie 4a und 6a, 4d und 6d sowie 4c und 6b für die Verbindungen des Typs 6 durchweg höher (vgl. Tab. 1, S.13 und Tab.3).

Die IR-Spektren zeigen jedoch keinen Unterschied was die charakteristischen Banden betrifft, wenn man von kleinen Abweichungen im Fingerprintbereich absieht. Somit konnte ich hieraus keinen Hinweis auf Strukturunterschiede der beiden Verbindungstypen erhalten.

Das Gleiche gilt für die Massenspektren. Sie sind für beide Verbindungstypen ebenfalls praktisch identisch, bis

auf kleine Unterschiede in Bezug auf die relative Intensität der Signale für die einzelnen Bruchstücke. Rückschlüsse auf die Struktur konnte ich hieraus nicht ziehen.

Signifikante Unterschiede sind aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu erkennen (vgl. Tab. 2 und 4, sowie Abb. 4, 5, 6 und 7). Hier ergeben sich in allen Fällen für 6 wesentlich einfachere Spektren als für 4. Man erkennt für die 6 Protonen des Cyclohexanringes ABX- bzw.  $\text{A}_2\text{X}$ -Systeme. Außerdem ist zu beobachten, daß für die p-ständigen Substituenten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  bei den Verbindungen 4b, 4d und 4g stets zwei, bei 6c (Abb.6) und 6d für  $\text{R}^1$  jedoch nur ein Signal zu finden ist.

Tab. 4 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (6) in  $\text{CDCl}_3$

| Nr.       | $\text{H}^{2,3,5,6}$       | $\text{H}^{\text{arom.}}$ | $\text{R}^1$ | $\text{R}^2$ |
|-----------|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| <u>6a</u> | 2,6 - 4,0 M <sup>+) </sup> | 7,15 S                    | -            | -            |
| <u>6b</u> | 2,7 - 4,0 M                | 7,2 S                     | -            | -            |
| <u>6c</u> | 2,6 - 3,9 M                | 6,8 - 7,2 M               | 2,2 S        | -            |
| <u>6d</u> | 2,6 - 3,9 M                | 7,1 M                     | 2,2 S        | -            |
| <u>6e</u> | 2,6 - 3,8 M                | 7,0 S                     | 2,2 S        | 2,2 S        |

+ ) S = Singulett, M = Multiplett

Diese Beobachtung läßt sich bei allen vergleichbaren Verbindungen machen, deren Aromaten in 2,6-Stellung p-substituiert sind (vgl. Tab. 2 und 4). Hieraus schließe ich, daß die Aromaten an C-2 und C-6 in 6 gleichwertig sind.

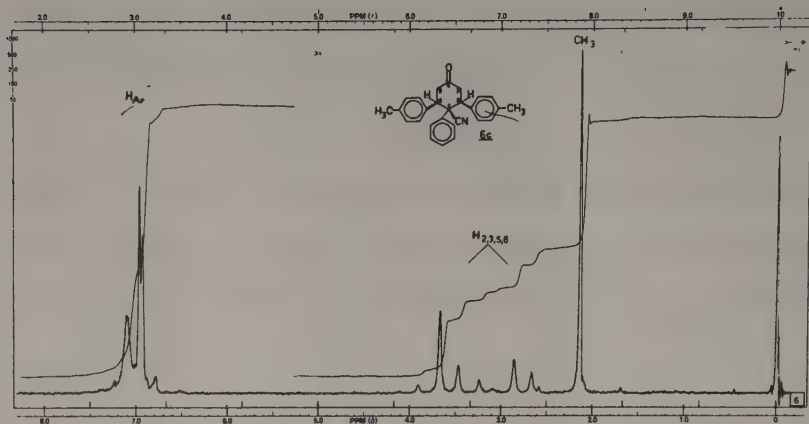


Abb. 6 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,6-Di-(4-methylphenyl)-1-phenyl-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (6c) in  $\text{CDCl}_3$

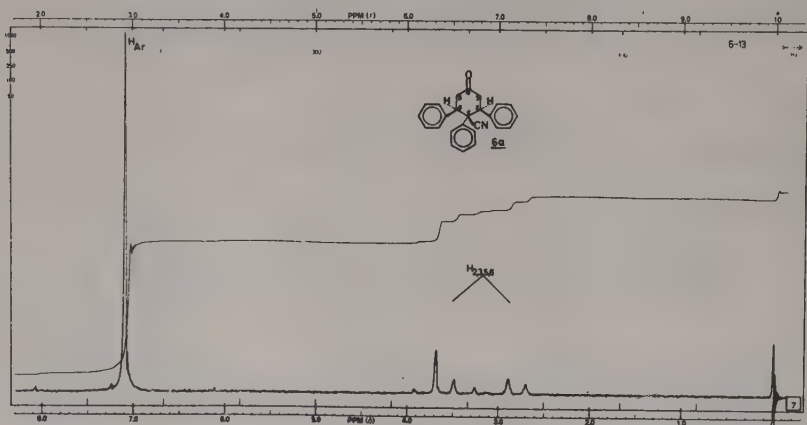


Abb. 7 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (6a) in  $\text{CDCl}_3$

Ob die Tatsache, daß auch das Signal für die p-ständige Methylgruppe des Aromaten an C-1 in 6e (vgl. Tab. 4) bei derselben chemischen Verschiebung erscheint, wie die Signale der Methyl-

gruppen der Aromaten an C-2 und C-6, darauf zurückzuführen ist, daß die Verbindungen 6 die Struktur B mit alläquatorialen Aromaten besitzen, oder ob diese Übereinstimmung zufällig ist, kann nicht entschieden werden.

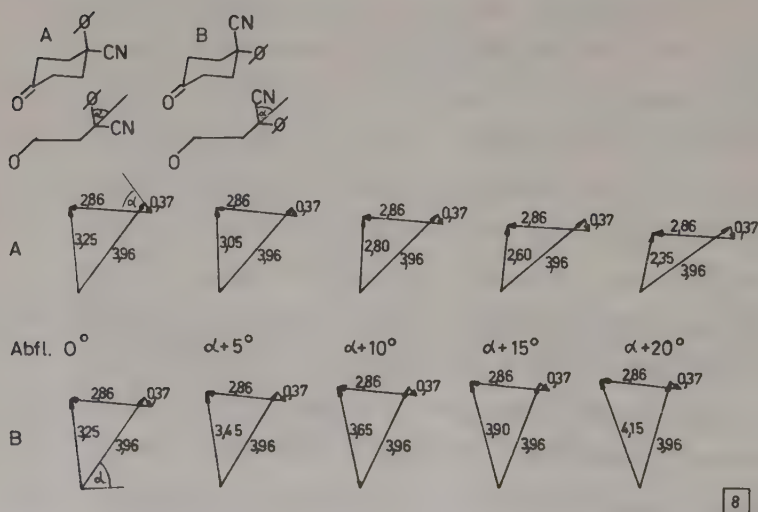
#### 2.4. Bestimmung der Dipolmomente

Die bisher gemachten Beobachtungen lassen eine einigermaßen sichere Aussage über die Stellung der Substituenten an C-2 und C-6 zu. Eine begründete Aussage über die Konfiguration an C-1 läßt sich jedoch nicht machen. Die scharfen Singulets bei  $\delta = 7,1$  ppm bzw.  $7,2$  ppm der Verbindungen 6a und 6b (vgl. Abb. 7), sowie das Singulett für die drei Methylgruppen in 6e bei  $\delta = 2,2$  ppm (vgl. Tab. 4) lassen bestenfalls die Vermutung zu, daß auch der Aromat an C-1 äquatorial steht, da andernfalls auch für die Phenylprotonen ein Multiplett wie bei 4b (Abb. 5) zu erwarten wäre. Ein nicht vorhandenes Multiplett kann aber nicht als Beweis für die vorgeschlagene Struktur angesehen werden, was mich veranlaßte, nach weiteren Möglichkeiten für eine eindeutige Strukturaufklärung zu suchen.

Ich habe daher versucht, eine Unterscheidung zwischen den Konfigurationen A und B (vgl. S.11) mit Hilfe der Dipolmomente zu treffen. Nach der Debye'schen Dipoltheorie ist das Gesamtdipolmoment eines Moleküls die vektorielle Summe der einzelnen Bindungsmomente. Es ist daher praktisch und rechnerisch die Summe der einzelnen Momente unter Beachtung der Vorzeichen und ihrer Richtungen. Zur Vereinfachung der Berechnung

der Gesamtdipolmomente bei großen Molekülen benutzt man sogenannte Gruppenmomente. Ich legte für meine Berechnung folgende Gruppenmomente <sup>11)</sup> zu Grunde: C-Phenyl 0,37 D, C-CN 3,96 D, -C=O 2,86 D.

Ferner mußte ich berücksichtigen, daß die Bindungswinkel in der Verbindung 6a nicht denen des Cyclohexans entsprechen, da es sich hier um ein Cyclohexanonderivat mit relativ großen Substituenten handelt. Somit war das Dipolmoment nicht nur in Abhängigkeit von der Stellung an C-1 zu berechnen, sondern ich mußte auch eine mögliche Abflachung des Moleküls beachten (Abb. 8).



8

Abb. 8 : Graphische Darstellung zur Berechnung des Dipolmomentes

Die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes erfolgte nach Guggenheim <sup>12)</sup> und Smith <sup>13)</sup> mit dem Dipolmeter DMO1 der WTW in Benzol. Hiernach gilt folgende Gleichung:

$$\mu^2 = \frac{27 kT}{4 N_L} \times \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \times (a_\epsilon - a_n) \times MG \text{ (III)}$$

|                                       |                |                   |
|---------------------------------------|----------------|-------------------|
| allgemein. Konst.                     | Lösungsmittel- | Multiplikand      |
| (=1,443 x 10 <sup>-37</sup> bei 20°C) | konstante      | mit den Meßwerten |

Darin bedeuten:

- k = Boltzmann-Konstante = 1,381 x 10<sup>-16</sup> erg x grad<sup>-1</sup>
- N<sub>L</sub> = Loschmidtsche Zahl = 6,023 x 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>
- d<sub>1</sub> = Dichte des Lösungsmittels
- a<sub>ε</sub> = Steigung der Geraden (ε<sub>1,2</sub> - ε<sub>1</sub>) = f(w<sub>2</sub>)
- a<sub>n</sub> = Steigung der Geraden (n<sub>1,2</sub><sup>2</sup> - n<sub>1</sub><sup>2</sup>) = f(w<sub>2</sub>)
- ε<sub>1</sub> = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

Ferner bedeuten:

- ε<sub>1,2</sub> = DK der Lösung
- n<sub>1</sub> = Brechungsindex von Benzol
- n<sub>1,2</sub> = Brechungsindex der Lösung
- m<sub>1</sub> = Lösungsmittelmenge in Gramm
- m<sub>2</sub> = Substanzeinwaage in Gramm
- w<sub>2</sub> = 
$$\frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

In der folgenden Tabelle 5 ist die für die Berechnung des elektrischen Dipolmomentes notwendige Meßreihe sowie ein Hilfsdiagramm (Abb. 9) zur Bestimmung der Steigungen  $a_\epsilon$  und  $a_n$  enthalten. Die Messung wurde bei  $20^\circ \text{ C}$  (Thermostat  $\pm 0,1^\circ \text{ C}$ ) vorgenommen.

Tab. 5 : Meßreihe

| $m_2$  | $m_1+m_2$ | $w_2 \times 10^{-3}$ | $(\epsilon_{1,2} - \epsilon_1) \times 10^{-3}$ | $\epsilon_{1,2}$ | $n_{1,2}$ | $(n_{1,2}^2 - n_1^2) \times 10^{-3}$ |
|--------|-----------|----------------------|------------------------------------------------|------------------|-----------|--------------------------------------|
| 0,3049 | 75,3929   | 4,04414              | 21,5                                           | 2,304            | 1,5016    | 1,027                                |
| 0,5761 | 80,0051   | 7,2008               | 34,5                                           | 2,317            | 1,50195   | 2,0722                               |
| 1,0264 | 78,3077   | 13,10827             | 61,0                                           | 2,3435           | 1,50247   | 3,6495                               |

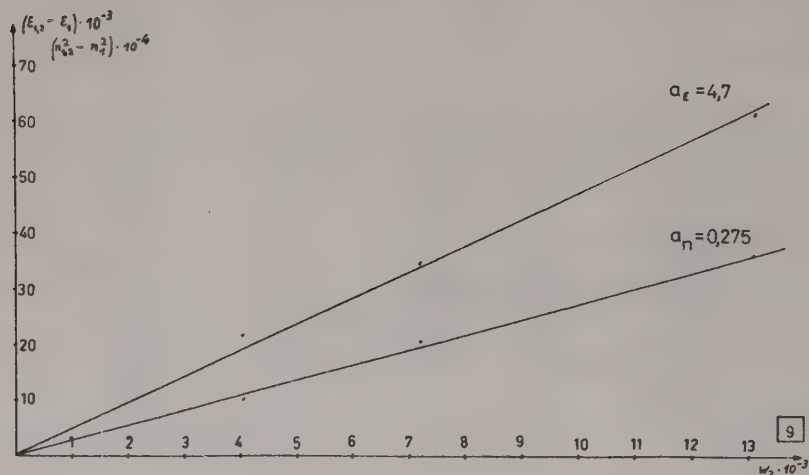


Abb. 9 : Hilfsdiagramm zur Bestimmung der Steigungen  $a_\epsilon$  und  $a_n$

Das Dipolmoment für 6a berechnet sich danach wie folgt aus III.

$$\mu^2 = 1,443 \times 10^{-37} \frac{351 \times 4,425}{0,897 \times 18,34} = 13,626 \times 10^{-36}$$

$$\mu = 3,69 \text{ D}$$

Vergleicht man den gefundenen Wert des Dipolmomentes mit den unter Berücksichtigung einer eventuellen Abflachung des Moleküls berechneten Werten (Abb. 8; Tab. 6), so stellt man fest, daß eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der für eine axiale Nitrilgruppe zutreffenden Struktur B besteht. Am größten ist die Übereinstimmung für eine Abflachung von  $10^\circ$ .

Tab. 6 :

| Abflachung in Grad gegenüber der Sesselform | Struktur A<br>äquator. CN | Struktur B<br>axiales CN |
|---------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0                                           | 3,25                      | 3,25                     |
| 5                                           | 3,05                      | 3,45                     |
| 10                                          | 2,80                      | 3,65                     |
| 15                                          | 2,60                      | 3,90                     |
| 20                                          | 2,35                      | 4,15                     |

Diese Ergebnisse machen zusammen mit den in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gemachten Beobachtungen das Vorliegen einer abgeflachten Form B sehr wahrscheinlich. Die Form A kommt auch deshalb weniger in Frage, da sich die berechneten Werte für die Dipolmomente, wie aus Tab. 6 zu ersehen ist, mit zunehmender Abflachung immer mehr von dem gefundenen Wert unterscheiden.

Wie aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 6a und 6c (Abb. 7 und 6) hervorgeht, ist hier ein Übergang von einem ABX-Spektrum zu einem  $\text{A}_2\text{X}$ -Spektrum zu sehen; d.h. für den Fall, daß die Positionen C-2 und C-6 sowie C-3 und C-5 identisch sind, ist ein ABX-System zu erwarten. Sind diese Positionen nicht identisch, wie in 4b (Abb. 5), bekommt man zwei ABX-Systeme, die praktisch nicht mehr zuzuordnen sind. Liegen 6a und 6c in einer stark abgeflachten Form vor, so wird aus dem ABX-System ein  $\text{A}_2\text{X}$ -System, wie H.-H. Otto <sup>8)</sup> schon 1973 an Hand der 2,6-Diaryl-4-oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäurediester zeigen konnte. In meinem Falle liegt jedoch nur ein stark vereinfachtes ABX-System vor, woraus man folgern kann, daß das Molekül weniger stark abgeflacht ist, was mit der Aussage des Dipolmomentes durchaus in Einklang steht.

## 2.5. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zur Strukturaufklärung

Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist es möglich die Anzahl der verschiedenen Kohlenstoffatome in einem Molekül direkt zu bestimmen und darüber hinaus kann oft mittels "off-resonance"-Entkopplung eine eindeutige Zuordnung der Signale getroffen werden. Dies veranlaßte mich von einigen Verbindungen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren anfertigen zu lassen, mit dem Ziel eine weitere Bestätigung für die von mir vorgeschlagenen Strukturen 4 und 6 zu erbringen. An dem Isomerenpaar 4d/6d sollen die Ergebnisse besprochen werden.

Tab. 7 :  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte der 1-(4-Chlorphenyl)-2,6-di(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (4d) und (6d) in  $\text{CDCl}_3$  gegen TMS bei  $40^\circ\text{C}$  in ppm

| Nr.       | C-1   | C-2   | C-3   | C-4    | C-5   | C-6   | CN     | $\text{CH}_3$ |
|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|---------------|
| <u>4d</u> | 52,23 | 53,13 | 47,47 | 207,47 | 44,50 | 42,24 | 122,23 | 20,92         |
| <u>6d</u> | 56,42 | 52,14 | 45,85 | 206,80 | 45,85 | 52,14 | 119,63 | 20,93         |

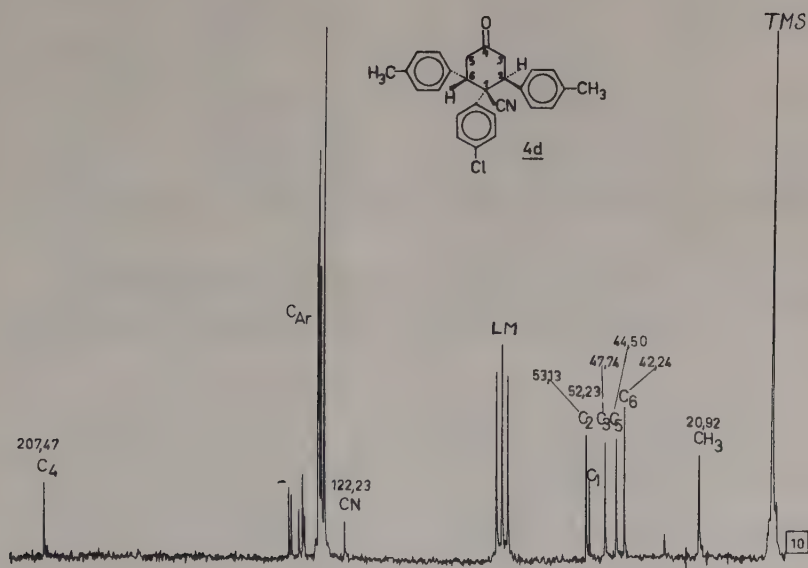
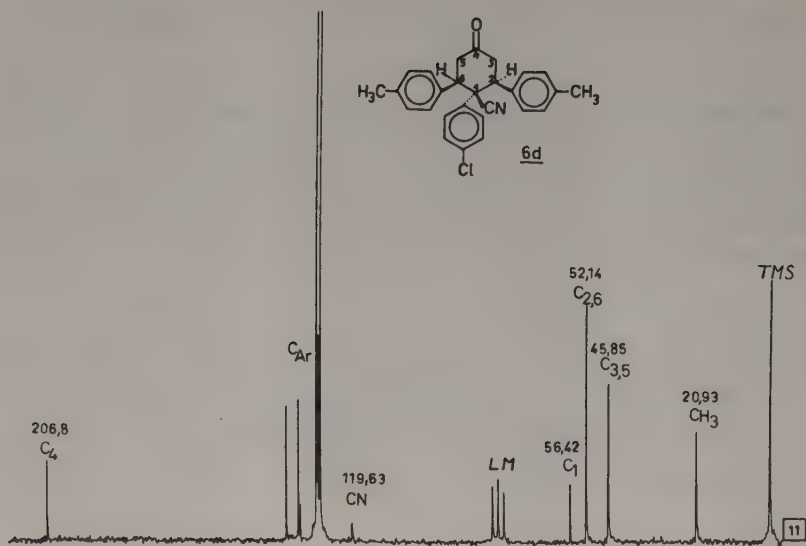


Abb. 10 :  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1-(4-Chlorphenyl)-2,6-di(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (4d) in  $\text{CDCl}_3$



**Abb. 11 :** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-(4-Chlorphenyl)-2,6-di(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (**6d**) in CDCl<sub>3</sub>

Wie man aus den Abbildungen 10 und 11 und aus Tab. 7 auf den ersten Blick erkennen kann, handelt es sich bei den Verbindungen **4** und **6** tatsächlich um zwei Isomere. So zeigt das breitbandentkoppelte Spektrum von **6d** (Abb. 11) sowohl für C-2 u. C-6 als auch für C-3 und C-5 jeweils nur ein Signal, und zwar bei  $\delta = 52,14$  ppm bzw. bei  $\delta = 45,85$  ppm. Die Zuordnung erfolgte durch "off-resonance"-Entkopplung. Für das quartäre C-1 findet man  $\delta = 56,42$  ppm, für das Carbonyl-C-4  $\delta = 206,80$  ppm und für das Nitril-C  $\delta = 119,63$  ppm. Die beiden Methyl-C in p-Stellung der Aromaten ergeben ein Signal bei  $\delta = 20,93$  ppm.

Erwartungsgemäß findet man in den Spektren von 4 z.B. 4d (Abb. 10), für alle C-Atome des Cyclohexanringes getrennte Signale. Während das Signal für C-2 (äquatorialer Aromat) bei  $\delta = 53,13$  ppm nur wenig gegenüber dem entsprechenden Signal in Verbindung 6d zu tieferem Feld verschoben ist, erscheint das Signal des C-6 (axialer Aromat) bei  $\delta = 42,24$  ppm um etwa 10 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine Verschiebung im gleichen Sinn, jedoch weniger stark, beobachtet man auch für C-5 und C-3 ( $\delta = 44,50$  bzw.  $47,74$  ppm). Auch das quartäre C-1 ist deutlich zu niedrigen Werten verschoben ( $\delta = 52,23$  ppm). Eine ebenso signifikante Verschiebung zu höheren Werten (ca. 3 ppm) zeigt das Nitril-C. Die Verschiebung des C-1 von  $\delta = 52,23$  ppm in 4d nach  $\delta = 56,62$  ppm in 6d deute ich als weiteren Hinweis auf Form B (äquatorialer Aromat) für 6, denn in Analogie zur Verschiebung der C-6-Signale, findet man auch hier eine Verschiebung zu kleineren Werten. Die Verschiebung ist jedoch weniger groß als für C-6, was allerdings verständlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die Verbindungen 4 in zwei Konformeren vorliegen können, die leicht ineinander übergehen können. Hierdurch erscheint das Signal für C-1 bei einem mittleren ppm-Wert, nämlich zwischen dem für ein entsprechendes C-Atom mit äquatorialem Aromaten wie in 6d, und dem für ein C-Atom mit axialem Aromat. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die Unterschiede in der chemischen Verschiebung von C-6 in 4 und 6, z.B. 4d und 6d (vgl. Tab. 7) etwa doppelt so groß sind wie von C-1.

Ein Einfluß der Konfiguration an C-2 und C-6 auf die p-ständigen Methylgruppen scheint nicht mehr vorhanden zu sein.

So erscheint, wie in 6d auch in 4d für beide Methylgruppen nur ein Signal, und zwar bei fast genau der gleichen chemischen Verschiebung von  $\delta = 20,92$  ppm.

Diese Beobachtungen bestätigen m.E. die vorgeschlagene Struktur C/D für die Verbindungen des Typs 4 und ebenso die Struktur B für 6.

### 3. Kondensation der Cyclohexanderivate mit aromatischen Aldehyden

Cyclohexanon oder dessen Derivate reagieren mit aromatischen Aldehyden unter den Bedingungen einer Aldolkondensation zu einfach oder zweifach  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen. Je nachdem, ob man mit einem Überschuß an Keton oder aromatischem Aldehyd arbeitet, erhält man ein 1:1-Produkt ( $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton), oder ein 2:1-Produkt ( $\alpha, \beta$ - $\alpha'$ ,  $\beta'$ -ungesättigtes Keton).

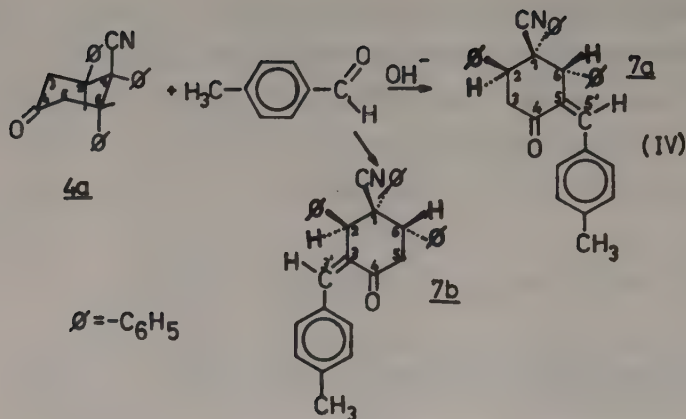
Bei meinen stark substituierten Cyclohexanonon 4 und 6 sollte eine Kondensation an C-3 und C-5 möglich sein. Sowohl für ein 1:1- als auch für ein 2:1-Produkt ist eine wesentliche Vereinfachung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu erwarten, da die Methylenprotonen am Cyclohexanring verschwinden. Hierdurch sollte in jedem Fall eine leichtere Zuordnung der Signale in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren möglich sein, woraus man wiederum Rückschlüsse auf die Struktur der Ausgangsverbindungen 4 und 6 ziehen kann.

Die in manchen Fällen beobachtete Stereoselektivität <sup>14)</sup> bei der Aldolkondensation machte die Frage nach der Stereochemie der entstehenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone interessant. Auch dies sollte geklärt werden.

### 3.1. Kondensation von 4 mit aromatischen Aldehyden

Bei der Reaktion von 4a mit äquimolaren Mengen 4-Methylbenzaldehyd in Gegenwart von wässriger Natronlauge erhielt ich bei Raumtemperatur nach etwa einer Woche in 45%iger Ausbeute eine farblose Substanz, deren Analyse ein 1:1-Produkt anzeigt.

Das IR-Spektrum zeigt neben den aliphatischen und aromatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $2900\text{ cm}^{-1}$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  bei  $2220\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Nitrilbande. Bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  sieht man eine starke Carbonylabsorption, die wegen der konjugierten Doppelbindung zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  erscheint die Absorption der olefinischen Doppelbindung und bei  $1600$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  die der Aromaten (vgl. prakt. Teil).



Aus dem IR-Spektrum läßt sich allerdings nicht entnehmen, welches der beiden Monokondensationsprodukte 7a oder 7b entstanden ist. Außerdem erlaubt das IR-Spektrum keinen Schluß, ob die Substituenten an der C=C-Bindung E oder Z stehen.

Dies sollte jedoch eventuell aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 12) abzulesen sein. Hier findet man bei  $\delta = 2,3$  ppm ein scharfes Singulett für die p-ständige Methylgruppe am Aromaten. Zwischen  $\delta = 3,2$  und  $\delta = 4,3$  ppm erkennt man ein entartetes  $\text{A}_2\text{X}$ -System für die Protonen an C-2 und C-3. Neben einem breiten Multipllett zwischen  $\delta = 6,5$  und  $\delta = 7,5$  ppm für die Aromaten sieht man noch zwei etwas breitere Singuletts bei  $\delta = 4,65$  und  $\delta = 7,8$  ppm. Diese beiden Singuletts müssen den Protonen an C-6 und C-5' zugeordnet werden. Die Tatsache, daß das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine erkennbare Allylkopplung zeigt, sondern nur etwas verbreiterte Singuletts, läßt den Schluß zu, daß die Kondensation an C-5 erfolgt ist; d.h. an dem C-Atom dessen benachbartes C-Atom den axial stehenden Aromat-

ten besitzt. Nur in diesem Fall liegen nämlich das olefinische Proton an C-5' und das Proton an C-6 praktisch in einer Ebene, was bewirkt, daß eine Allylkopplung nicht mehr zu erkennen ist <sup>15)</sup>. Also liegt 7a vor. Eine Zuordnung bezüglich E- oder Z-Konfiguration folgt auf den Seiten 33 und 34.

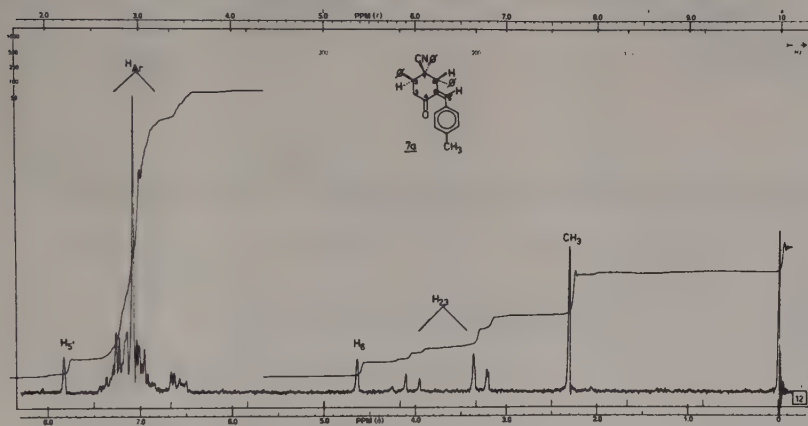
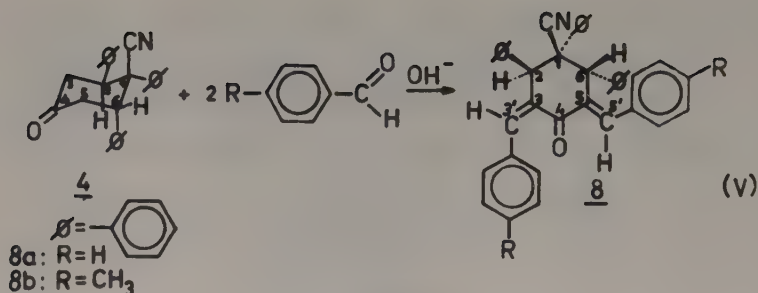


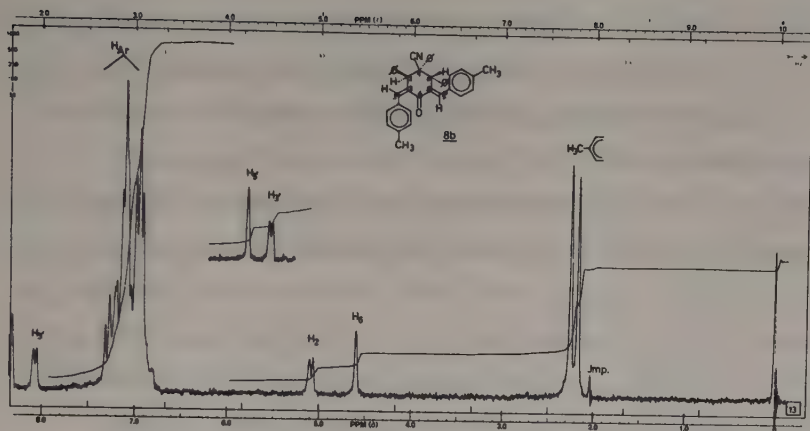
Abb. 12 : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3-(4-Methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (7a) in CDCl<sub>3</sub>

Beim Einsatz von zwei Äquivalenten aromatischen Aldehyds erhält man aus 4 sowohl mit Benzaldehyd als auch mit 4-Methylbenzaldehyd in guten Ausbeuten die doppelt kondensierten Produkte 8.



Die IR-Spektren von 8 unterscheiden sich von dem IR-Spektrum von 7a signifikant nur in der Absorption der Carbonylgruppe, die wegen der  $\alpha, \beta$ - $\alpha', \beta'$ -zweifach ungesättigten Struktur zu noch kleineren Wellenzahlen ( $1675 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben ist (vgl. prakt. Teil). Ein Rückschluß auf die sterische Anordnung an den C=C-Bindungen ist jedoch auch hier nicht möglich.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 8 (z.B. Abb. 13) zeigen erwartungsgemäß für das Proton an C-6 ( $\delta = 4,59 \text{ ppm}$ ) und das olefinische Proton an C-5' ( $\delta = 8,30 \text{ ppm}$ ) keine Allylkopplung, während für das olefinische Proton an C-3' ( $\delta = 8,06 \text{ ppm}$ ) und für das Proton an C-2 ( $\delta = 5,07 \text{ ppm}$ ) eine relativ große Kopplungskonstante von etwa 2,4 Hz gefunden wird, was eindeutig die axiale Stellung des Protons an C-2 bestätigt.



**Abb. 13 :**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (**8b**) in  $\text{CDCl}_3$

Aus der Beobachtung, daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8b** (Abb. 13) die beiden p-ständigen Methylgruppen getrennte Signale geben, und zwar bei  $\delta = 2,15$  ppm bzw. bei  $\delta = 2,23$  ppm, schließe ich, daß an den Doppelbindungen C-3/C-3' und C-5/C-5' verschiedene Konfigurationen vorliegen. Eine Aussage ob E- oder Z-Konfiguration vorliegt, läßt sich machen, wenn man die Spektren von **7a** und **8b** (Abb. 12 und Abb. 13) vergleicht. (Diskussion des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **7a** Abb. 12 siehe oben)

Auffallende Unterschiede in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8b** (Abb. 13) zu dem von **7a** (Abb. 12) sind nicht nur in dem Auftreten der beiden Signale für die zwei Methylgruppen und dem Fehlen des  $\text{A}_2\text{X}$ -Systems zu sehen, sondern auch in der beträchtlich veränderten chemischen Verschiebung des Signals für das

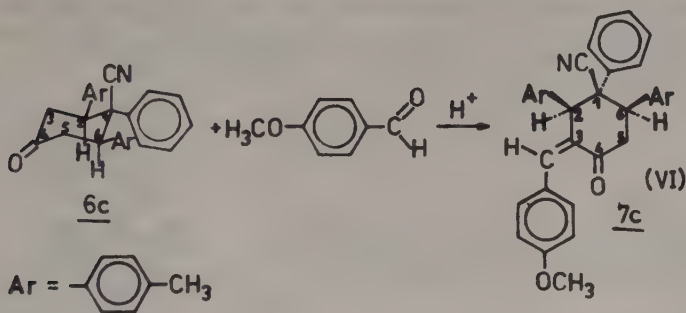
Proton an C-5'. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7a erscheint es bei  $\delta = 7,82$  ppm, während es im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 8b bei  $\delta = 8,3$  ppm erscheint. Daraus schließe ich, daß in 7b die Konfiguration an C-5/C-5' Z ist; d.h. das Proton an C-5' liegt nicht im Anisotropiekegel der benachbarten Carbonylgruppe <sup>16)</sup>. Ferner kann daraus gefolgert werden, daß die Konfiguration in 8b an C-5' genau umgekehrt ist, nämlich E. Hieraus folgt wiederum, daß 8b an C-3' Z-Konfiguration besitzt; und zwar wegen der beiden Signale für die p-ständigen Methylgruppen (Abb. 13), die bei eventuell gleicher Konfiguration an den beiden exocyclischen Doppelbindungen auch bei gleicher chemischer Verschiebung erscheinen sollten. Zu den gemachten Beobachtungen passen die festgestellten chemischen Verschiebungen für das Proton an C-5' in 7a und 8b sehr gut. Während in 7a das Proton an der Z-konfigurierten Doppelbindung nicht in den Anisotropiekegel des Aromaten gerät, weil dieser an C-6 axial steht, scheint in 8b das Proton an C-3' in dem Anisotropiekegel des Aromaten an C-2 zu liegen, da dieser, wie ich bereits gezeigt habe, äquatorial steht. Das erklärt die unterschiedliche chemische Verschiebung von  $\delta = 7,82$  ppm für das Proton an C-5' in 7a bzw.  $\delta = 8,05$  ppm für das Proton an C-3' in 8b.

### 3.2. Kondensation von 6 mit aromatischen Aldehyden

Während die Darstellung von 7a und 8 sowohl in Gegenwart von Basen als auch in Gegenwart von katalytischen Mengen Säure gelingt, verlaufen die Umsetzungen von 6 mit aromati-

schen Aldehyden nur in Gegenwart von Säuren erfolgreich. Im alkalischen Milieu überwiegen Nebenreaktionen <sup>5)</sup>.

Durch entsprechende Steuerung der Reaktionsbedingungen, d.h. ich arbeitete bei der Umsetzung von 6c mit Anisaldehyd mit einem Überschuß an Cyclohexanderivat 6c, erhielt ich ein farbloses Produkt 7c, dessen Analyse ein Monokondensationsprodukt anzeigt.



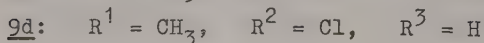
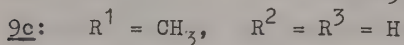
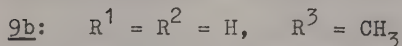
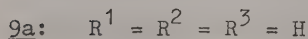
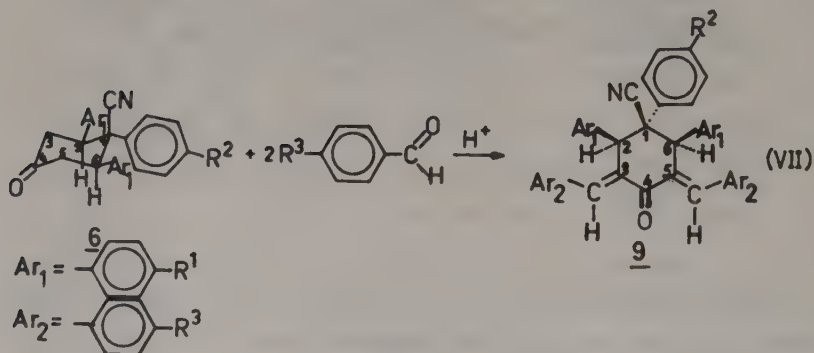
Im Gegensatz zu der Umsetzung von 4 mit aromatischen Aldehyden ist hier nur ein Monokondensationsprodukt möglich, da die Positionen 2 und 6 bzw. 3 und 5 in 6c gleichwertig sind, während sie in 4a wegen der unterschiedlichen Anordnung der Aromaten an C-2 und C-6 verschieden sind.

Das IR-Spektrum von 7c unterscheidet sich nur ganz geringfügig von dem der Verbindung 7a (vgl. prakt. Teil), weshalb hier auf eine nähere Diskussion verzichtet werden kann.

Wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, kann man auch für 7c ebenso wie für 7a eine Z-Konfiguration an der Doppelbindung postulieren. Auch die Kopplungskonstante des Allylsystems (vgl. prakt. Teil) von ca. 2 Hz weist nur auf eine cisoid <sup>17)</sup>

Stellung der beiden Protonen hin. Das  $A_2X$ -System ist, wie erwartet, genauso ausgebildet wie in 7a. Ein Unterschied ist nur für die chemische Verschiebung des Protons an C-6 zu erkennen, was aber nicht verwundert, da dieses Proton in 7a ( $\delta = 4,65$  ppm) äquatorial in 7c ( $\delta = 4,95$  ppm) dagegen axial steht.

Arbeitete ich nicht mit einem Überschuß an Cyclohexanderivat 6 sondern mit überschüssigem aromatischen Aldehyd, so erhielt ich die zweifach kondensierten Produkte 9.



Wie bei den Monokondensationsprodukten unterscheiden sich auch hier die IR-Spektren von denen der isomeren Verbindungen 8 fast überhaupt nicht (vgl. prakt. Teil).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen dagegen interessante Unterschiede. Wenn ich die Kondensationsprodukte 9 aus Äthanol mit ca. 5 Tropfen

wäßriger Natronlauge umkristallisierte und danach sofort trocknete und spektroskopisch untersuchte, so erhielt ich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, neben einem Multiplett für die Phenylprotonen, drei verschiedene Allylsysteme (Abb. 14). Die beiden p-ständigen Methylgruppen von 9b erscheinen bei  $\delta = 2,2$  und  $\delta = 2,4$  ppm mit unterschiedlicher Intensität.

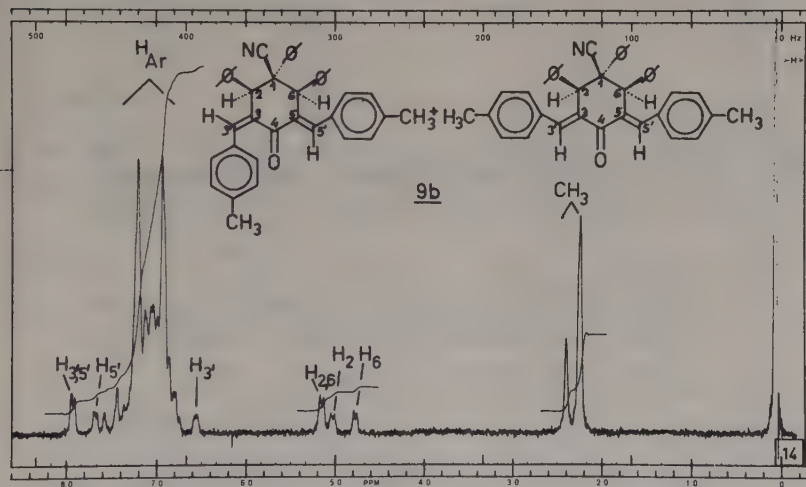
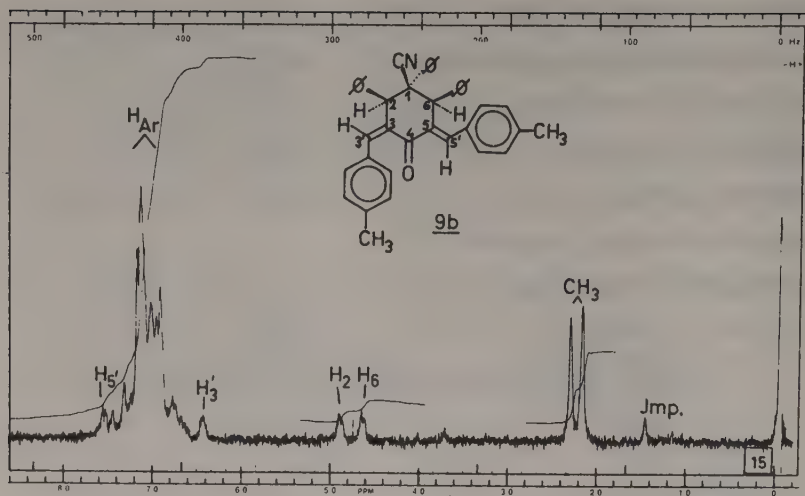


Abb. 14 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (9b) in  $\text{CDCl}_3$  nach kurzer Zeit

Ließ ich dagegen die Kondensationsprodukte 9 einige Tage in dem schwach alkalischen Äthanol stehen, so konnte ich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum z.B. von 9b (Abb. 15) nur noch zwei Allylsysteme neben dem Multiplett für die Aromaten beobachten. Ebenso traten jetzt bei Verbindung 9b zwei gleich große Signale für die beiden p-ständigen Methylgruppen bei  $\delta = 2,2$  ppm und  $\delta = 2,35$  ppm auf.

Wurden die Kondensationsprodukte 9 aus Äthanol mit Spuren von trockenem  $\text{HCl}$ -Gas umkristallisiert, so war im  $^1\text{H}$ -NMR-



**Abb. 15 :**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (**9b**) in  $\text{CDCl}_3$  aus EtOH/NaOH nach ca. 5 Tagen

Spektrum von **9b** (Abb. 16) nur noch ein Allylsystem neben dem Multipllett für die Aromaten zu erkennen. So erscheint bei  $\delta = 5,11$  ppm ein Signal für die Protonen an C-2 und C-6 und bei  $\delta = 7,90$  ppm findet sich ein Signal für die Protonen an C-3' und C-5' jeweils mit einer Kopplungskonstanten von ca. 2,5 Hz. Die beobachtete Kopplungskonstante bestätigt die äquatoriale Stellung der Aromaten an C-2 und C-6. Die Intensität der beiden Signale, die doppelt so groß wie in **8b** (Abb. 13) ist, weist darauf hin, daß hier auf beiden Seiten die Anordnung der Substituenten bezüglich der Doppelbindungen gleich sein muß. Hier muß also ein symmetrisches Produkt vorliegen. Dies bestätigt auch das Signal für die beiden p-ständigen Methylgruppen, die als Singulett mit doppelter Intensität bei  $\delta = 2,2$  ppm erscheinen.

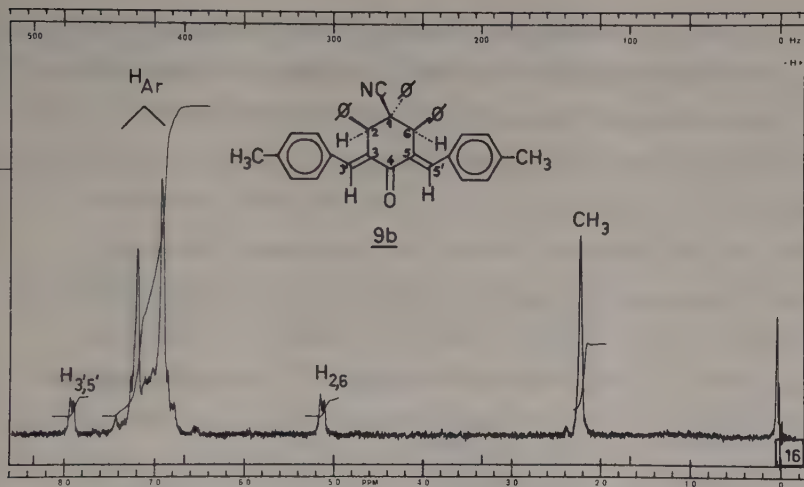


Abb. 16 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (**9b**) in  $\text{CDCl}_3$  aus  $\text{EtOH}/\text{HCl}$

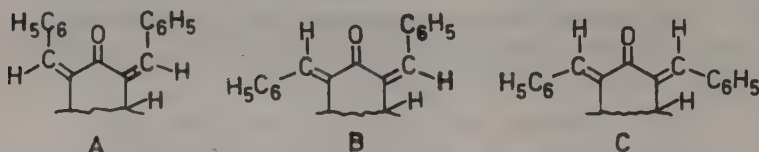
Bei dem nach einigen Tagen aus schwach alkalischem Äthanol anfallenden Produkt muß es sich demnach um ein unsymmetrisches, an den Doppelbindungen E- und Z-konfiguriertes, Produkt handeln.

Bei dem dritten, aus schwach alkalischem Äthanol anfallenden, direkt untersuchten Produkt handelt es sich offensichtlich um ein Gemisch aus dem symmetrischen und dem unsymmetrischen Produkt.

Die Tatsache, daß nach einigen Tagen nur noch ein unsymmetrisches Produkt vorliegt und daß man das symmetrische, im Säuren gewonnene Produkt, durch umkristallisieren in das unsymmetrische überführen kann, zeigt, daß hier eine Isomerisierung stattfindet, die zu dem unter diesen Bedingungen

thermodynamisch begünstigten, obwohl unsymmetrischen, Produkt führt. Eine Erklärung für die Isomerisierung in dieser Richtung, die so im Allgemeinen nur photochemisch abläuft <sup>18)</sup>, konnte ich bis jetzt noch nicht finden.

Während an dem unsymmetrischen aus EtOH/NaOH erhaltenen Produkt die Konfiguration an den Doppelbindungen eindeutig ist, ist bei dem symmetrischen Produkt noch zu klären ob die Konfiguration E oder Z ist. Diese Frage kann m.E. ebenfalls beantwortet werden. Wie bereits Sternhell <sup>17)</sup> zeigen konnte,



ist die Kopplungskonstante  $J_{2,3}$ , und  $J_{5,6}$  in 2 in Allylsystemen in erster Linie von dem Bindungswinkel, den die zwei Protonen zueinander bilden, abhängig. Erst in zweiter Linie spielt es eine Rolle, ob eine cisoid oder transoid Kopplung vorliegt. Hierfür konnte Sternhell <sup>17)</sup> in einer Reihe von spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß eine transoid Kopplung größer ist als eine cisoid Kopplung. Dies würde bedeuten, daß bei einer beobachteten Kopplung von ca. 2,5 Hz (Abb. 16) die E-Konfiguration an beiden Doppelbindungen, wie in Struktur C sehr wahrscheinlich ist. In Übereinstimmung damit steht die Analyse der Verschiebungswerte, wie sie bei Verbindung 7a (S.30) ausführlich beschrieben ist. Zu den gleichen Ergebnissen kam Roth <sup>18)</sup> bei der Untersuchung des Dibenzylidencyclopentanons. Er konnte zeigen,

daß durch Bestrahlung mit UV-Licht eine Umwandlung der E,E-Struktur C in die E,Z-Struktur B erfolgt. Struktur A konnte er nicht isolieren, was verständlich erscheint, da die all-trans-Struktur energetisch günstiger ist.

### 3.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 9b zur Strukturaufklärung

Eine Bestätigung der von mir vorgeschlagenen E,E-Struktur C für die symmetrischen Verbindungen sollte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren am Beispiel der symmetrischen und unsymmetrischen Verbindung 9b erhalten werden. Über die Kopplungskonstanten, die für die Protonen an C-3' und C-5' mit dem Carbonyl-C gefunden werden ist eine genaue Zuordnung der Konfiguration an den C=C-Bindungen möglich. Hier ist für E-Konfiguration, d.h. das Proton an der C=C-Bindung steht cis zur Carbonylgruppe, eine kleinere Kopplungskonstante zu erwarten <sup>51)</sup> als für Z-Konfiguration (das Proton an der C=C-Bindung steht trans zur Carbonylgruppe).

Die gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der symmetrischen Verbindung zeigen für das Carbonyl-C insgesamt ein wesentlich schmäleres Signal als bei der unsymmetrischen Verbindung. Hieraus kann man schließen, daß die Kopplungskonstanten bei der symmetrischen Verbindung kleiner sind als bei der unsymmetrischen Verbindung, d.h. die symmetrische Verbindung besitzt E,E-Konfiguration.

Das Signal für das Carbonyl-C in der unsymmetrischen Verbindung ist deutlich verbreitert und stark aufgespalten.

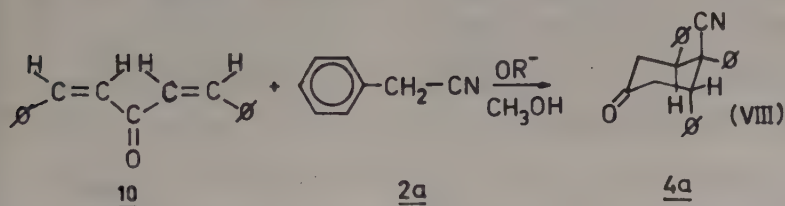
Dies ist auf die unterschiedlichen Kopplungskonstanten zurückzuführen. Eine genaue Ermittlung der Kopplungskonstanten ist jedoch wegen der außerdem auftretenden Kopplungen des Carbonyl-C zu den Protonen an den C-2 und C-6 nicht ohne weiteres möglich.

#### 4. Umsetzung von cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on mit Phenylacetonitril

Nach den Umsetzungen von solchen 1,4-Pentadien-3-onen mit Phenylacetonitrilen, die an den C=C-Bindungen trans-konfiguriert sind, setzte ich nun ein an beiden Doppelbindungen cis-konfiguriertes 1,4-Pentadien-3-on 10 mit Phenylacetonitril um, mit dem Ziel herauszufinden, ob auch die Konfiguration an den Doppelbindungen in den Ausgangsprodukten einen Einfluß auf die Stereochemie der Endprodukte hat.

Die Darstellung des cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on 10 gelang, ausgehend von Phenylacetylen, Äthylmagnesiumbromid und Ameisensäureäthylester in einer doppelten Grignard-Reaktion, über das 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-ol nach einer Vorschrift von J. Chauvelier <sup>19)</sup>. Das 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-ol wurde nach J.G. Dinwiddie <sup>20)</sup> mit Mangan(IV)oxid zum 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-on oxidiert. Während die Oxidation mit aktiviertem Mangan(IV)oxid sehr gute Ausbeuten (ca. 80 %) lieferte, konnte ich bei der anschließenden Hydrierung mit elementarem Wasserstoff nur sehr schlechte Ausbeuten (15 %) erzielen. Nach Dinwiddie <sup>20)</sup>

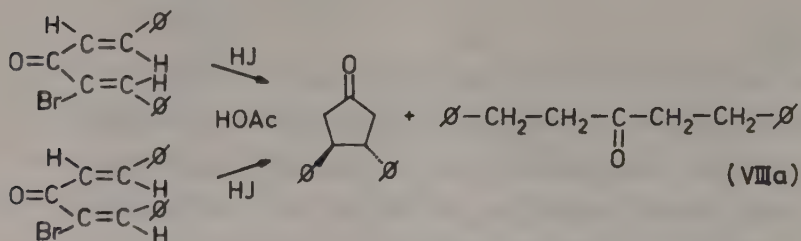
sollte das cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on unter Zugabe eines Palladium-Calciumcarbonat Katalysators nach Lindlar in ca. 60%iger Ausbeute erhalten werden. Dies konnte ich trotz genauer Einhaltung der Vorschrift nicht erreichen.



Das cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on 10 setzte ich unter Einwirkung von Natriummethylat in Methanol mit Phenylacetonitril bei Raumtemperatur um. Ich wählte absichtlich die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung von 1a mit 2a, um eventuelle Unterschiede in der Reaktion besser beurteilen zu können. Dabei stellte ich fest, daß sowohl im Reaktionsablauf, als auch in der Reaktionsgeschwindigkeit keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen sind. Das entstandene Produkt ist, wie IR-Spektrum,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und Schmelzpunkt zeigen, identisch mit dem Produkt 4a. Als einzigen Unterschied bemerkte ich eine etwas langsamere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Umsetzung von 1a mit 2a.

Die Tatsache, daß bei dieser Reaktion ebenfalls nur 4a entsteht, kann eventuell damit erklärt werden, daß bei einem Angriff der reaktiven Methylengruppe des Phenylacetonitril am  $\beta$ -Kohlenstoff des Pentadienons "freie Drehbarkeit" um die ehemalige C=C-Bindung eintritt, wodurch sich das thermodynamisch stabilere Produkt bildet.

C.W. Shoppee et al.<sup>21)</sup> konnten zeigen, daß bei der Behandlung von trans,trans- und cis,trans-2-Bromo-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-onen mit Jodwasserstoff die gleichen Endprodukte entstehen. Sie finden in beiden Fällen 2,3-Diphenylcyclohexanon und 1,5-Diphenylpentan-3-on. Sie nehmen an, daß im Säuren vor der Cyclisierung eine Isomerisierung eintritt (Gleichung VIIla).

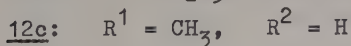
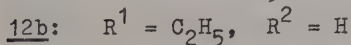
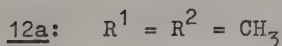
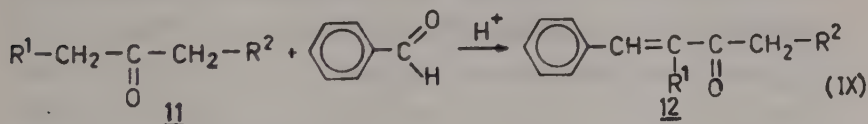


## 5. Darstellung und Untersuchung einiger weiterer 1,4-Pentadien-3-one

Nun interessierte mich das Verhalten von solchen 1,4-Pentadien-3-onen, bei denen eines oder beide  $\alpha$ -Kohlenstoffatome von elektronenschiebenden Substituenten, wie z.B. Methyl- oder Äthylresten, umgeben sind. Solche Verbindungen sind in der Literatur kaum beschrieben; deshalb mußte ich zunächst geeignete Darstellungsmöglichkeiten für sie finden.

### 5.1. Darstellung von 3-Butenonen

Während Aceton mit zwei Mol aromatischem Aldehyd sowohl im Sauren als auch im alkalischen Medium <sup>22)</sup> glatt zu den entsprechenden Pentadienonen kondensiert werden kann, erhält man bei Verwendung der höheren Homologen des Acetons fast in allen Fällen nur schwer trennbare Gemische verschiedener Additions- oder Kondensationsprodukte, die für weitere definierte Umsetzungen unbrauchbar sind. Einheitliche Verbindungen lassen sich dann herstellen, wenn man die Reaktionen in zwei Stufen durchführt <sup>23)</sup>. Hierbei muß mit einem Unterschuß an aromatischem Aldehyd gearbeitet werden, da sonst an beiden reaktiven Methylengruppen des Ketons eine Kondensation eintritt. Dabei erwies es sich als besonders vorteilhaft, zunächst den Angaben von Unterhalt und Reinhold <sup>24,25)</sup> entsprechend die Kondensation in Gegenwart von trockenem HCl-Gas durchzuführen, wobei ausgehend von 11 die Kondensation nur an einer Seite, und zwar an der Seite mit dem größeren Alkylrest, zu 12 eintritt <sup>26)</sup>.



Die Konfiguration an der Doppelbindung in 12 ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Man kann nur an Hand der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons eine wahrscheinliche Struktur ermitteln. Nach der Methode von Matter, Pascual, Pretsch, Pross, Simon und Sternhell <sup>27)</sup> läßt sich für eine E-Konfiguration für alle Verbindungen 12 eine etwas größere chemische Verschiebung als für eine Z-Konfiguration (7,26 ppm gegenüber 7,15 ppm) berechnen. Die gefundenen Werte liegen bei 7,42 ppm für 12a, bei 7,4 ppm für 12b und bei 7,48 ppm für 12c. Dies könnte also für eine E-Konfiguration sprechen.

## 5.2. Umsetzungen der 3-Butenone mit aromatischen Aldehyden

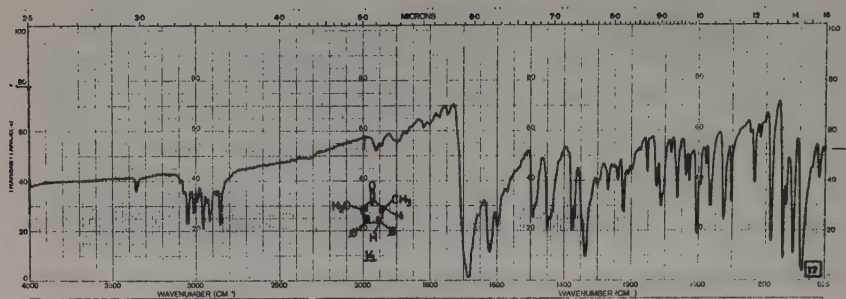
### 5.2.1. Umsetzungen der 3-Butenone zu substituierten 1,4-Pentadien-3-onen

Die durch Umkristallisation oder Destillation gereinigten 3-Butenone 12b und c reagieren in Gegenwart von Basen, wie Natronlauge oder Natriummethylat, mit einem weiteren Mol Aldehyd zu den Pentadienonen 13 (Tab. 8).

Tab. 8 : 2-Alkyl-1,5-diaryl-1,4-pentadien-3-one (13)

| Nr.        | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>  |
|------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| <u>13a</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | H               |
| <u>13b</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | NO <sub>2</sub> |
| <u>13c</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | Cl              |
| <u>13d</u> | CH <sub>3</sub>               | H              | H               |





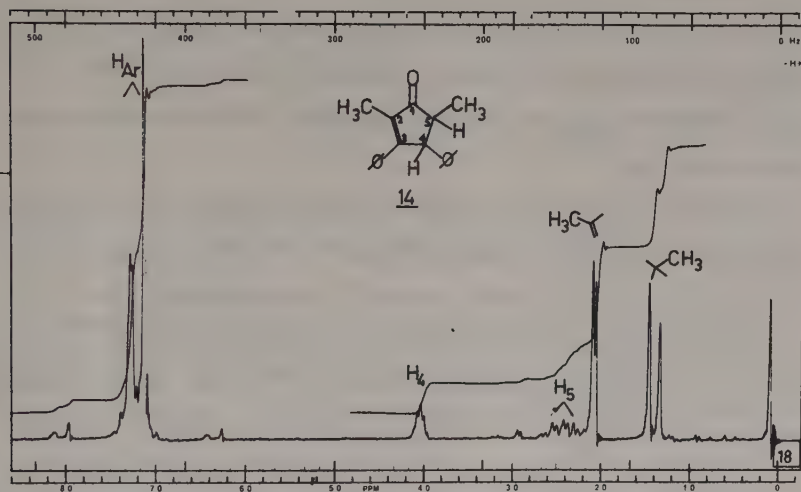
**Abb. 17 :** IR-Spektrum von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (14) in KBr

Das IR-Spektrum der bei 112° C schmelzenden Substanz 15a unterscheidet sich von dem für 14 nur wenig. Ein signifikanter Unterschied besteht nur in der zu höheren Wellenzahlen verschobenen sehr starken Carbonylbande, was auf ein gesättigtes Keton hinweist. Dies wird bestätigt durch das Fehlen der C=C-Doppelbindungsabsorption wie sie in 14 zu sehen ist (vgl. prakt. Teil).

Die bisher gemachten Beobachtungen ließen mich zu dem Schluß kommen, daß die Verbindungen 14 und 15a mit denen von Japp und Maitland <sup>28)</sup> 1904 erstmals beschriebenen und von Yates und Mit. <sup>29)</sup> in ihrer Struktur aufgeklärten Umsetzungsprodukten von Diäthylketon mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge identisch sind.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 14 (Abb. 18) bestätigt die von Yates und Mit. <sup>29)</sup> vorgeschlagene Struktur. So erkennt man bei  $\delta = 1,35$  ppm ein Dublett für die CH<sub>3</sub>-Gruppe an C-5. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe an der Doppelbindung erscheint bei  $\delta = 2,0$  ppm

ebenfalls als Dublett. Die hier auftretende Kopplungskonstante von ca. 2 Hz ist auf eine Allylkopplung mit dem Proton an C-4 zurückzuführen. Deshalb erscheint das Signal für das Proton an C-4 auch nicht als Dublett, sondern als schlecht aufgelöstes Multipllett bei  $\delta = 3,95$  ppm. Das Proton an C-5 erscheint schließlich als Multipllett bei  $\delta = 2,4$  ppm.



**Abb. 18 :**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (**14**) in  $\text{CDCl}_3$

Ein letzter Aufschluß über die Konfiguration an C-4 und C-5, d.h. ob die Protonen cis oder trans stehen, ist mit Hilfe der Kopplungskonstanten nicht möglich, da in einem Cyclopentanring bzw. Cyclopentenring cis-Protonen beinahe ekliptisch stehen und somit  $J_{\text{cis}}$  fast optimal ist, während trans-Protonen nicht in einer Ebene liegen können, ohne den

Ring zu verzerren <sup>30)</sup>. Shoppee und Cooke <sup>31)</sup> postulierten bereits 1973 eine Transstellung der Protonen an C-4 und C-5 in 14, auf Grund der kleinen Kopplungskonstanten von  $J_{4,5} = 2,5$  Hz. Daraus errechnen sie einen Diederwinkel von  $120^\circ$ , was einer Transstellung entspräche. Wegen der Doppelbindung und der Substituenten kann man aber m.E. nicht unbedingt davon ausgehen, daß der Diederwinkel für transständige Protonen in 14  $120^\circ$  betragen muß <sup>30)</sup>. Trotzdem erscheint eine Transstellung der Protonen und damit auch der beiden Substituenten (Methyl- und Phenylrest) wegen der damit verbundenen geringeren sterischen Hinderung der Reste wahrscheinlich.

Für das Tetrahydro-4-pyranon 15a sind mehrere isomere Strukturen denkbar. Isolieren konnte ich jedoch immer nur ein einheitliches Produkt, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 19) für die Protonen an C-2 und C-6 nur ein Dublett bei  $\delta = 4,27$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{2,3} = 10$  Hz zeigt. Daraus kann man schließen, daß die thermodynamisch stabilere Form mit alläquatorialen Substituenten entstanden ist. Dafür spricht auch das Dublett der beiden Methylgruppen an C-3 und C-5 bei  $\delta = 0,87$  ppm mit  $J = 7$  Hz, was nur bei zwei äquivalenten Methylgruppen möglich ist. Im anderen Fall müßten zwei verschiedene Dubletts zu erkennen sein.

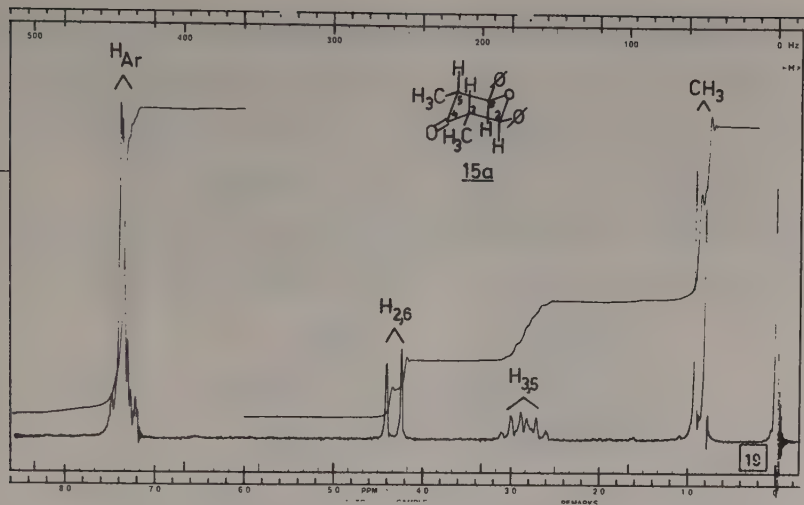
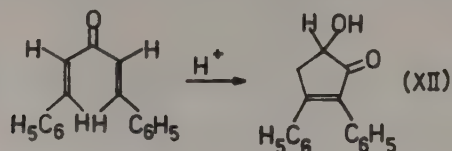


Abb. 19 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-tetrahydro-4-pyranon (15a) in  $\text{CDCl}_3$

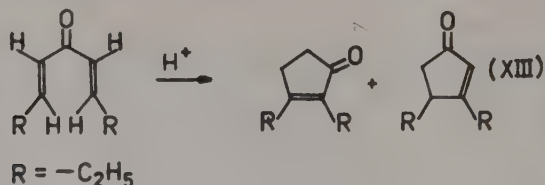
Verwendet man bei der Umsetzung von 12a im Alkalischen an Stelle von Benzaldehyd p-Chlor bzw. p-Nitrobenzaldehyd, so findet man nur die Tetrahydropyranone 15b und 15c. Ein zu 14 analoges Cyclopentenon konnte ich nicht isolieren. Weitere Tetrahydropyranone 15d und 15e konnte ich isolieren, wenn ich p-Chlor- bzw. p-Nitrobenzaldehyd im Verhältnis 2:1 mit Diäthylketon direkt umsetzte. Dabei gelingt diese Reaktion, genau wie die Umsetzung von Benzaldehyd mit Diäthylketon, nicht nur, wie bereits beschrieben <sup>28,29</sup>), mit Hydroxid-Katalyse, sondern teilweise sogar mit besseren Ausbeuten bei Säurekatalyse.

### 5.2.3. Reaktionen von 4-Pyranonen mit Alkali

1,4-Pentadien-3-one cyclisieren in Gegenwart von Säuren je nach Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Cyclopentenonen. So konnte C.F.H. Allen <sup>32)</sup> aus 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on durch Behandlung mit Säure ein 2,3-Diphenyl-5-hydroxy-2-cyclopenten-1-on herstellen (Gleichung XII).

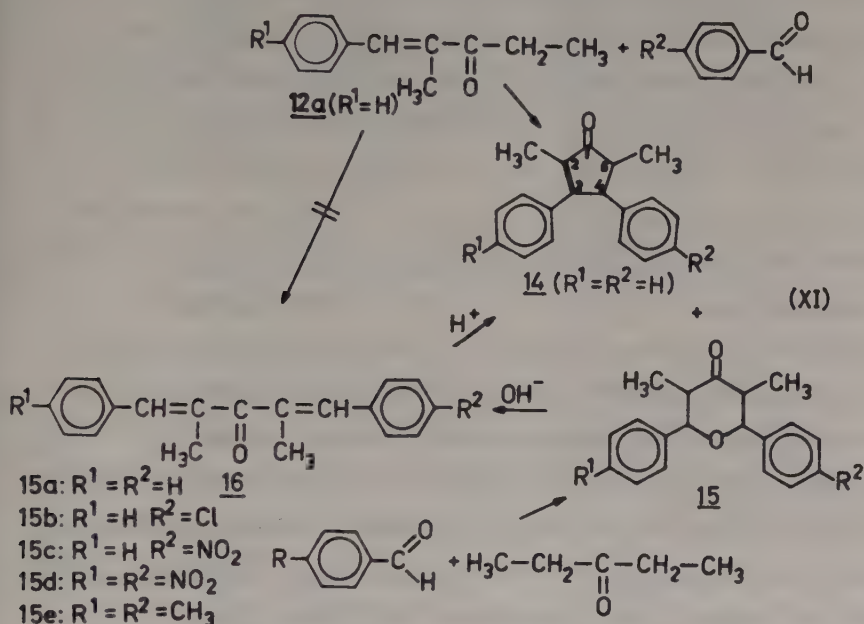


Über ähnliche Reaktionen konnten S. Hirano und Mit. <sup>33)</sup> berichten. Sie konnten unter anderem aus 3,6-Nonadien-6-on zwei verschiedene Cyclopentenone isolieren (Gleichung XIII).



Diese Reaktionen gaben mir zu der Vermutung Anlaß, daß auch bei meiner oben beschriebenen Säure-katalysierten Reaktion vor der Entstehung des Cyclopentenons 14 intermediär das dialkylsubstituierte Pentadienon 16 auftritt. Eine Bestätigung hierfür fand ich in den von Yates und Mit. <sup>29)</sup> gemachten Versuchen, bei denen aus 15a durch Behandeln mit starkem Alkali, neben anderen Produkten, tatsächlich 16 isoliert werden konnte. Dies gelang allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Meine Versuche die Ausbeute zu verbessern,

gelangen bisher nicht. Aus dem so dargestellten 16 konnte ich durch Behandlung mit Säure ebenfalls 14 erhalten, was mit dem oben beschriebenen Produkt identisch ist.



Neben 14 und 16 beschreiben Yates und Mit.<sup>29)</sup> ebenso wie Japp und Maitland<sup>28)</sup>, sowohl bei der Kondensation von 3-Pentanon mit Benzaldehyd, als auch bei der Einwirkung von Alkali auf das Tetrahydro-4-pyranon 15a, ein weiteres Produkt vom Schmelzpunkt  $267 - 268^\circ \text{C}$ , für das sie aus der Elementaranalyse auf die Summenformel  $C_{38}H_{40}O_4$  schließen. Einen Strukturvorschlag können sie nicht machen, vermuten aber, daß es sich um ein polymeres Produkt handeln müsse.

Beim Nacharbeiten der Vorschrift zur Darstellung von 16 konnte ich dieses Produkt ebenfalls nur in geringer Menge (10 % d.Th.) isolieren. Bei analoger Behandlung von 15e fand ich zu meiner Überraschung, daß nur eine einheitliche Verbindung mit dem Schmelzpunkt von  $270^{\circ}\text{C}$  entstanden war, die in ihren Eigenschaften dem oben beschriebenen Nebenprodukt sehr ähnlich war. Die Elementaranalyse ergab eine Summenformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2$  und für das aus 15a erhaltene Nebenprodukt fand ich abweichend von Yates <sup>29)</sup> nur eine Summenformel von  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Beide Summenformeln werden durch die Massenspektren,  $M^+ = 334$  und  $M^+ = 306$ , bestätigt. Meine anfängliche naheliegende Vermutung, daß es sich bei diesen Verbindungen, 17a und 17b, ebenfalls um Pyranonderivate handelt, wurde durch keine der spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die IR-Spektren (Abb. 20) lassen jeden Hinweis auf eine solche Struktur vermissen. Neben den aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $2860\text{ cm}^{-1}$  und  $3120\text{ cm}^{-1}$  findet man bei  $2720\text{ cm}^{-1}$  bis  $2740\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2820\text{ cm}^{-1}$  Absorptionen, die ich nur einer Aldehyd-CH-Schwingung zuordnen kann. Dazu zeigt eine sehr starke Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  zwei Spitzen, was für eine zweite Carbonylgruppe, neben der erwarteten Bande der Ketogruppe des Cyclohexanons in dem Molekül spricht. Bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  finden sich zwei kleine Banden, die als Oberschwingungen der beiden Carbonylabsorptionen angesehen werden können <sup>6,7)</sup>.

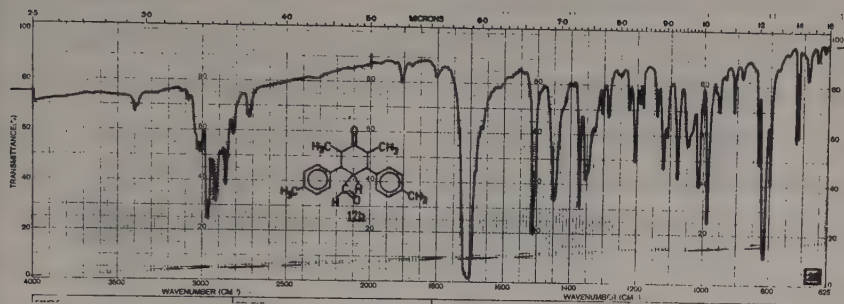
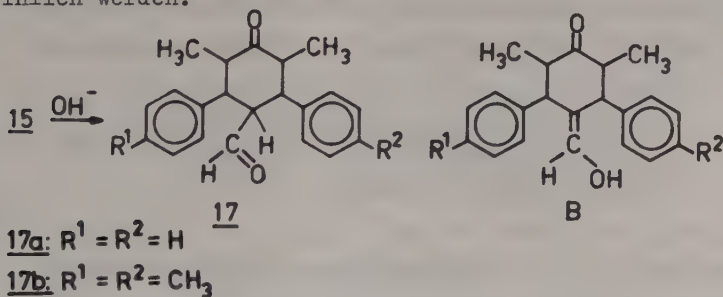


Abb. 20 : IR-Spektrum von 3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-carbaldehyd (17b) in KBr

Auf Grund dieser Daten nehme ich die Struktur eines 4-Oxo-cyclohexan-1-carbaldehydes an. Die Tatsache, daß man aus der Summenformel elf Doppelbindungsäquivalente <sup>34)</sup> errechnen kann, läßt die vorgeschlagene Struktur für 17 zumindest sehr wahrscheinlich werden.



Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abb. 21) stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. So findet man das Aldehydproton als Dublett bei  $\delta = 9,04$  ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 6$  Hz in Verbindung 17a (vgl. prakt. Teil).

In 17b (Abb. 21) erscheint das Aldehydproton bei  $\delta = 9,13$  ppm mit  $J = 7$  Hz. Neben den Protonen der Aromaten bei ca.  $\delta = 7$  ppm erkennt man um  $\delta = 3$  ppm ein breites Multipllett für die 5 Protonen des Cyclohexanringes, und bei  $\delta = 0,84$  ppm findet man das Signal für die Methylgruppen in 3- und 5-Stellung ebenfalls als Multipllett.

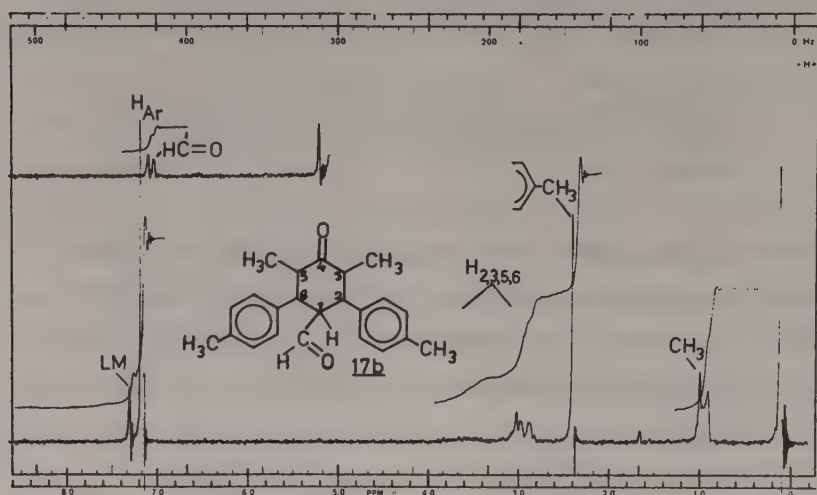


Abb. 21 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-carbaldehyd (17b) in  $\text{CDCl}_3$

Während in den schon lange bekannten 2-Oxo-cyclohexan-1-carbaldehyden die Formylgruppe oft bevorzugt, bzw. fast ausschließlich, in der Enolform vorliegt <sup>35)</sup>, läßt sich hier bei den m.W. erstmals gefundenen Beispielen für 4-Oxo-cyclohexan-1-carbaldehyde aus den spektroskopischen Daten kein Hinweis auf einen wesentlichen Anteil der Enolform B erhalten.

Als Ursache dafür kann neben eventuellen sterischen Faktoren, die den Übergang des C-1 von der  $sp^3$ -Hybridisierung in ein  $sp^2$ -Hybrid erschweren könnten, besonders die Tatsache angesehen werden, daß nur bei 2-Oxo-formylverbindungen, wie allgemein bei 1,3-Diketonen, eine Stabilisierung durch Enolisierung und Ausbildung einer Wasserstoffbrücke erreicht werden kann, was bei den von mir dargestellten 4-Oxo-formylverbindungen natürlich nicht möglich ist.

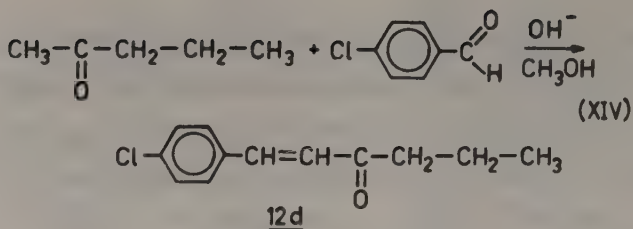
Auch die Massenspektren lassen sich gut mit der vorgeschlagenen Struktur zur Deckung bringen. Neben der wenig charakteristischen Methyl- und Wasserabspaltung sind für den Zerfall drei Wege kennzeichnend (Schema 2 ). So findet man zum einen die für cyclische Ketone typische Fragmentierung neben der Carbonylgruppe, wodurch - bei 17a - entweder die Bruchstücke  $m/e$  160 und  $m/e$  146 (Weg A) oder unter Abspaltung von  $m/e$  118 und Wasserstoff das Fragment  $m/e$  187 (rel. Intensität 100 %) entsteht (Weg B). Der dritte Weg beginnt mit der Abspaltung von  $CH_2 = OH^+$  ( $m/e$  31), wodurch ein Cyclohexanonfragment gebildet wird. Dieses Cyclohexanon-Fragment ( $m/e$  275) zerfällt wiederum charakteristisch. So treten durch Fragmentierung neben der Carbonylgruppe die Bruchstücke  $m/e$  219 und  $m/e$  159 (vgl. MS-Schema) auf. Letzteres zerfällt wieder unter Abspaltung von CO in das Bruchstück  $m/e$  131. Besonders den dritten Weg sehe ich als weiteren Beweis für die Struktur eines 4-Oxo-cyclohexan-1-carbaldehydes an.



Die bei der Betrachtung des Moleküls besonders interessant erscheinende Frage nach dem Bildungsmechanismus von 17 aus 15 konnte bisher abschließend noch nicht sicher geklärt werden. Die Tatsache, daß 17 nur dann entsteht, wenn ich Äthanol als Lösungsmittel benutzte, - bei Verwendung anderer Alkohole konnten weder 17 noch analoge Produkte gefunden werden (ich konnte nur undefinierbare Zersetzungsprodukte isolieren) -, zeigt m.E. eindeutig, daß die Formylgruppe und das C-1 aus dem Lösungsmittel (Äthanol) stammen müssen. Erstaunlich war ferner, daß die Reaktion genauso abläuft, wenn Luft-sauerstoff weitestgehend ausgeschlossen wurde. Zu diesem Zweck habe ich die Reaktion unter Stickstoff durchgeführt, wobei die Ausbeuten an 17 praktisch nicht geringer wurden. Durch einen Zusatz von wenig Acetaldehyd zum Reaktionsansatz konnte die Ausbeute an 17 deutlich gesteigert werden. Bei der Reaktion von 15a zu 17a ging dies allerdings nur auf Kosten von 16, d.h. es entstand überhaupt kein Produkt 16 mehr. Die direkte Umsetzung von 16 mit Acetaldehyd in Äthanol in Gegenwart von Alkali verlief allerdings ebenso erfolglos wie die Umsetzung von Propionaldehyd mit 16 in Propanol.

#### 5.2.4. Reaktion des 1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on

Eine überraschende Feststellung machte ich bei dem Versuch, eine längere Zeit lagernde Substanz, weiter umsetzen zu wollen. Hierbei handelt es sich um das 3-Butenon 12d (vgl. Gleichung XIV), das auf dem beschriebenen Weg herge-



stellt wurde. Vor der zunächst beabsichtigten Umsetzung wollte ich die Substanz umkristallisieren um etwaige Zersetzungsprodukte zu entfernen. Dabei kristallisierte zu meiner Überraschung ein nicht wie die ursprüngliche Substanz gelbes Produkt aus, sondern es fielen farblose nadelförmige Kristalle an. Das veranlaßte mich diese Substanz nochmals einer spektroskopischen und analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Elementaranalyse ergab, daß die neu gewonnene Substanz 18 genau die gleiche Zusammensetzung hat wie 12d. Da der Schmelzpunkt von 163 - 164° C gegenüber 53° C der Ausgangssubstanz aber beträchtlich höher lag, nahm ich an, daß vielleicht eine Dimerisierung stattgefunden habe. Das Massenspektrum mit dem Molekülpeak m/e 416 bestätigte dies eindeutig. Wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 18 (Abb. 22) allerdings zeigt, mußte eine Reaktion an der Doppelbindung eingetreten sein, denn das AB-System der beiden olefinischen Protonen in 12d ist völlig verschwunden (Abb. 23). Dagegen beobachtet man in Abb. 22 zwei völlig symmetrische Multipletts um  $\delta = 3,8$  bzw.  $\delta = 4,6$  ppm. Die Signale für den bzw. die n-Propylreste sind in beiden Spektren ähnlich.

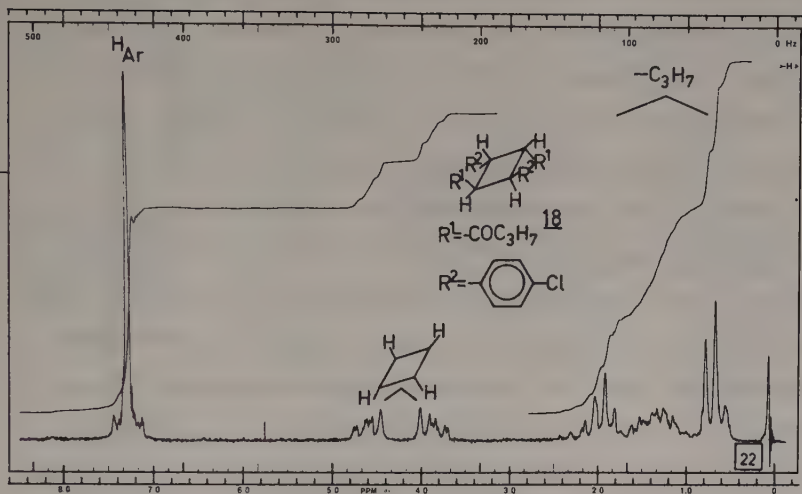


Abb. 22 :  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1,3-Dibutyro-2,4-di-(4-chlorphenyl)-cyclobutan (18) in  $CDCl_3$

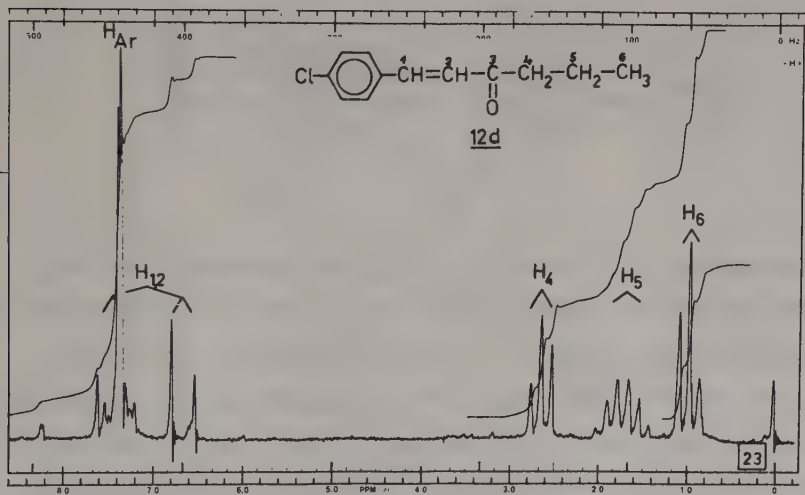
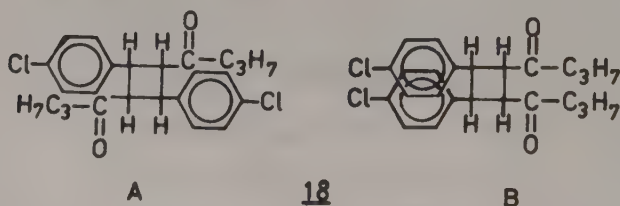


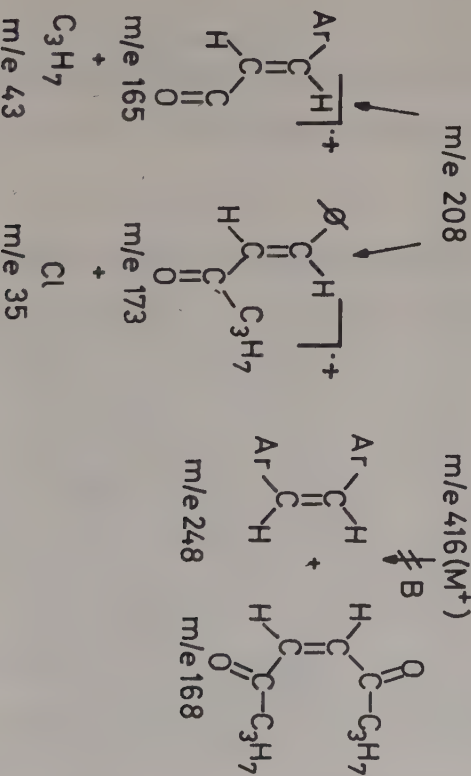
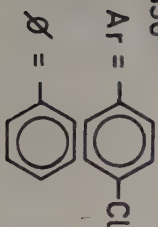
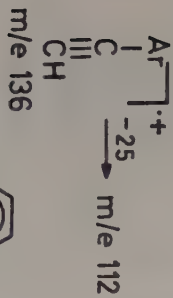
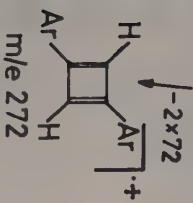
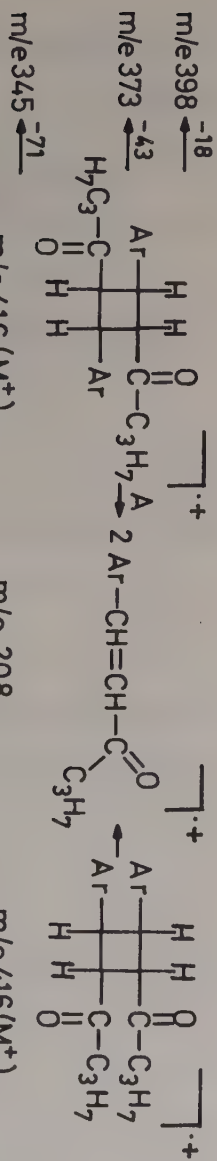
Abb. 23 :  $^1H$ -NMR-Spektrum von 1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on (12d) in  $CDCl_3$

In dem Spektrum des Dimerisierungsproduktes sind sie aber enger zusammengedrängt und insgesamt zu höherem Feld verschoben. Dies zusammen mit der starken Carbonylbande im IR-Spektrum von 18 bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  (vgl. prakt. Teil) veranlaßte mich anzunehmen, daß in diesem Fall eine  $(2 + 2)$ -Cycloaddition stattgefunden haben muß. Ähnlich wie bei der Dimerisierung von Äthylen <sup>36)</sup> zu Cyclobutan kann hier nur eine photochemische Reaktion begünstigt sein. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Substanz ca. 20 Monate im Licht aber nicht bei höherer Temperatur gelagert wurde.

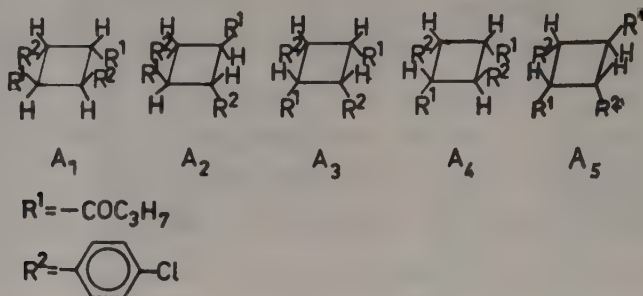
Wegen der unsymmetrischen Substituenten an der Doppelbindung sind zwei verschiedene Strukturisomere A und B denkbar, die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopisch nicht ohne weiteres zu unterscheiden sind. Eine Entscheidung welche der beiden



Strukturen die richtige ist, sollte das Massenspektrum liefern. Wie man aus diesem ersehen kann, sind die auftretenden Bruchstücke in Weg A oder C (Schema) keineswegs typisch für eine der beiden Strukturen A und B. Trotzdem sollte das völlige Fehlen der Bruchstücke  $m/e$  248 und  $m/e$  168, wie sie in Weg B auf jeden Fall auftreten müßten, eine Struktur A sehr wahrscheinlich machen <sup>37)</sup>.



Von Struktur A sind wiederum fünf verschiedene Stereoisomere A<sub>1</sub> bis A<sub>5</sub> denkbar.



Die Isomeren der Form A<sub>3</sub> bis A<sub>5</sub> sind wegen der trans-Stellung der olefinischen Protonen in der Ausgangsverbindung 12d ( $J_{trans} = 16 \text{ Hz}$ ) nicht möglich <sup>36)</sup>.

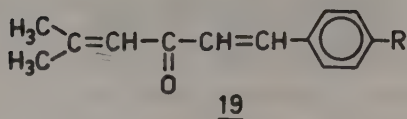
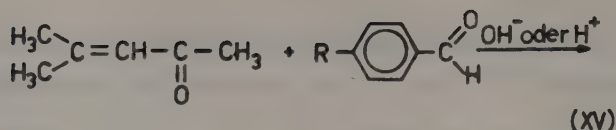
Welches der beiden Stereoisomere A<sub>1</sub> oder A<sub>2</sub> vorliegt, läßt sich mit Hilfe des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums entscheiden (Abb.22). Aus dem Aufspaltungsmuster für die Protonen am Cyclobutanring geht eindeutig hervor, daß von den beiden denkbaren Strukturen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> nur die Struktur A<sub>1</sub> zutreffend sein kann. Würde Struktur A<sub>2</sub> zutreffen, so dürfte in dem Muster für die vier Protonen nur eine Kopplungskonstante  $J_{trans}$  beobachtet werden <sup>37)</sup>. Da, wie man gut erkennen kann, aber mindestens zwei verschiedene Kopplungskonstanten auftreten, müssen die Protonen einmal cis und einmal trans stehen. Daraus folgt, daß die Acyl- bzw. Arylreste einmal oberhalb und einmal unterhalb der Ringebene stehen müssen. Dies bestätigt die stärkere Aufspaltung der Signale in dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 18 für die Acylgruppen im Vergleich zu der Aufspaltung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 12d (vgl. Abb. 22 und 23).

Meine Ergebnisse stimmen überein mit denen von G. Montaudo und S. Caccamese <sup>37)</sup>, die 1973 die Struktur und Konformation der Photodimeren von Chalconen, wie z.B. 1-Phenyl-1-buten-3-on oder 1-(4-Chlorphenyl)-1-buten-3-on, über <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Massenspektren und Dipolmomentmessungen bestimmten. Sie erhielten die entsprechenden Substanzen ebenfalls aus Feststoffen durch photochemische Dimerisierung. Aus Lösungen erhielten sie, wie schon 1928 H. Stobbe und K. Bremer <sup>38)</sup>, andere Strukturen der Form B.

Die Daten meiner <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Massenspektren stimmen mit denen von G. Montaudo für dessen analoge Substanzen fast völlig überein, so daß die von mir vorgeschlagene Struktur A<sub>1</sub> als gesichert angesehen werden darf.

### 5.3. Reaktionen von Mesityloxid mit aromatischen Aldehyden

Weitere Pentadienone bzw. Hexadienone konnte ich ausgehend von Mesityloxid und aromatischen Aldehyden auf zwei verschiedenen Wegen gewinnen. Einmal setzte ich Benzaldehyd bzw. p-Chlorbenzaldehyd mit Mesityloxid in Methanol in Gegenwart von wäßriger Kalilauge, entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift für Aldolisierungen aus dem Organicum <sup>39)</sup>, um. Die zweite Umsetzung verlief im Säuren unter Einleiten von trockenem HCl-Gas nach der Vorschrift von Unterhalt und Reinhold <sup>24,25)</sup>. Beide Methoden lieferten die gleichen Endprodukte 19. Die Ausbeuten waren im Säuren etwas höher.

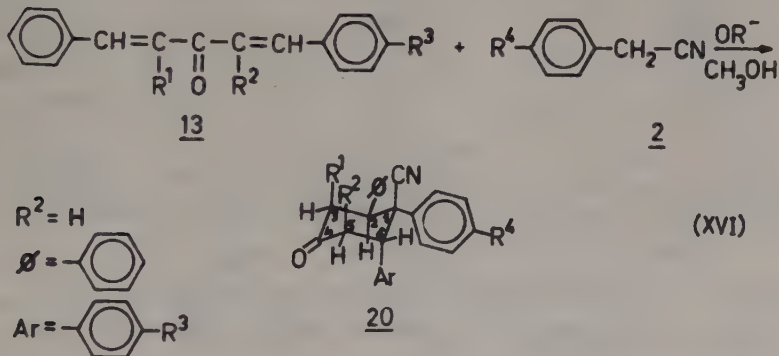


## 6. Reaktionen von substituierten Pentadienonen mit Phenylacetonitrilen

Die wie beschrieben dargestellten 1,4-Pentadien-3-one 13, 16 und 19 untersuchte ich nun im Hinblick auf ihre Reaktionsfähigkeit mit CH-aciden Verbindungen, insbesondere mit verschiedenen Phenylacetonitrilen. Dabei stellte ich einige Unterschiede im Reaktionsablauf und in der Struktur der Endprodukte fest. Während ich bei den Umsetzungen der Verbindungen 13 und 16 bzw. 15a in allen Fällen Cyclohexanderivate erhielt, entstanden aus 19 andere Verbindungstypen, nämlich ein offenkettiges Heptanon, Pyridinderivate oder ein 4-(Dicyanomethyliden)-cyclohexanderivat. Auch bei der Konfiguration der Cyclohexanderivate 20 konnte ich abhängig von den Reaktionsbedingungen zum Teil Unterschiede beobachten.

# 6.1. Umsetzung von 13 mit Phenylacetonitrilen

Neben den schon beschriebenen Isomeriemöglichkeiten an C-1, C-2 und C-6 besteht in den erwarteten Verbindungen 20 noch eine weitere Möglichkeit für zwei verschiedene Konfigurationen an C-3 (für  $R^2 = H$ ).



Ich behandelte nun äquimolare Mengen von 13 und Phenylacetonitrilen in Methanol mit Natriummethylat als Base. Schon hier waren deutliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zu erkennen. Während 13b und 13c mit Phenylacetonitril bzw. p-Chlorphenylacetonitril bereits in der Kälte zu 20a und 20b reagieren, mußte ich 13d am Rückfluß kochen, um 20c und 20d zu erhalten. Aber selbst hierbei stellte ich noch Unterschiede in den Endprodukten fest, je nachdem wie stark basisch das Reaktionsgemisch war und wie lange ich das Gemisch am Rückfluß erhitze. Dabei entstanden, wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 20e (Abb. 24) und von 20c (Abb. 25) zeigen, zwei Isomere, die sich aber offensichtlich nicht an C-3 sondern an C-2 und C-6 unterscheiden.

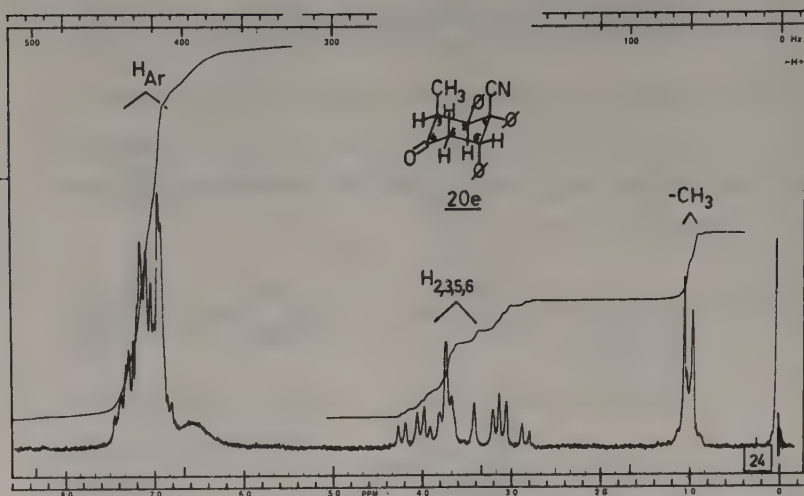


Abb. 24 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Methyl-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (20e) in  $\text{CDCl}_3$  nach kurzer Zeit

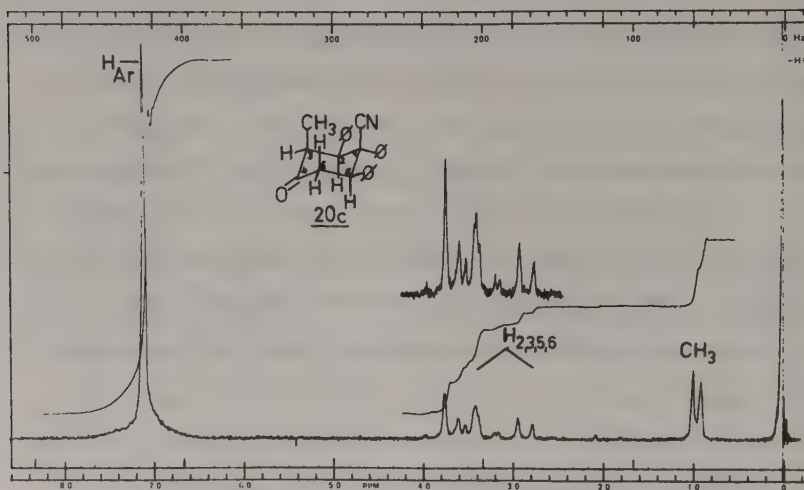
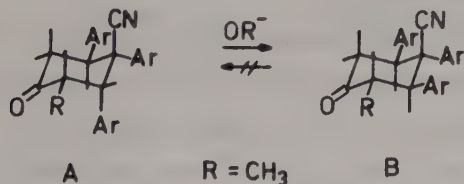


Abb. 25 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3-Methyl-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (20c) in  $\text{CDCl}_3$  nach längerem Kochen

Tab. 9 : 3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (20)

| Nr.        | R <sup>1</sup>                | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup> | Schmp. °C |
|------------|-------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------|
| <u>20a</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | NO <sub>2</sub> | Cl             | 198 - 199 |
| <u>20b</u> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | Cl              | H              | 205 - 207 |
| <u>20c</u> | CH <sub>3</sub>               | H              | H               | H              | 220 - 222 |
| <u>20d</u> | CH <sub>3</sub>               | H              | H               | Cl             | 243 - 245 |
| <u>20e</u> | CH <sub>3</sub>               | H              | H               | H              | 168 - 169 |
| <u>20f</u> | CH <sub>3</sub>               | H              | H               | Cl             | 174 - 175 |

Habe ich ein weniger stark basisches Reaktionsgemisch (nur katalytische Mengen Alkoholat) längere Zeit am Rückfluß erhitzt, so erhielt ich die höher schmelzenden Produkte 20c und 20d. Daraus schließe ich, daß durch längeres Erhitzen im alkalischen Milieu eine Isomerisierung eintritt, wie von H.-H. Otto bei der Reaktion von 1,4-Pentadien-3-onen mit Cyanessigestern bereits beobachtet und beschrieben <sup>40)</sup>, d.h. die axial-äquatorial stehenden Aromaten in 20e und 20f (Form A) sind in die thermodynamisch günstigere diäquatoriale Stellung (Form B) übergegangen, nämlich die Verbindungen 20c und 20d. Dies wird auch bei der Betrachtung



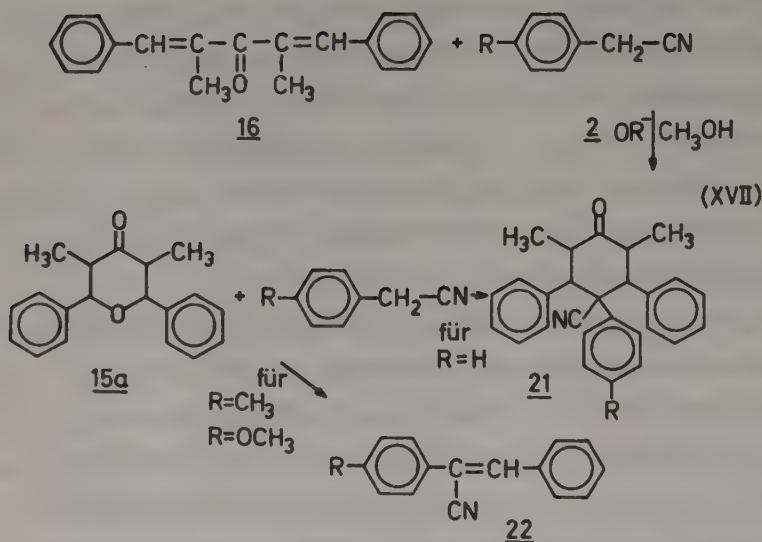
der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abb. 24 und 25) von 20e und 20c deutlich. Hier erkennt man außer dem praktisch unveränderten Dublett für die Methylgruppe bei  $\delta = 1$  ppm, zwei völlig verschiedene Resonanzen für die Aromaten. Während in Abb. 25 nur ein scharfes Singulett bei  $\delta = 7,15$  ppm erscheint, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 20e (Abb. 24) ein breites Multiplett zwischen  $\delta = 6,2$  bis  $\delta = 7,5$  ppm. Weitere signifikante Unterschiede zeigen die Signale für die Protonen an C-2 und C-3 sowie an C-5 und C-6. In Abb. 24 ist ein ABX-System für die Protonen an C-5 und C-6 zu sehen, das noch von den Resonanzen der Protonen an C-2 und C-3 überlagert ist. In Abb. 25 ist das ABX-System stark vereinfacht, was den Schluß, daß es sich bei den Verbindungen 20c und 20d um Isomere der Form B handelt, bekräftigt. Die Unterschiede in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind fast genau die gleichen wie ich sie auch bei den Verbindungen 4 und 6 (vgl. Abb. 5 und 7) erhielt. Außerdem liegen die Schmelzpunkte von 20c und 20d im Vergleich zu 20e und 20f deutlich höher, was wiederum auf eine höhere Symmetrie der Verbindungen 20c und 20d schließen läßt. Die gleiche Beobachtung machte ich bereits bei den Cyclohexanderivaten 4 und 6. Durch längeres Kochen mit Alkali in Methanol konnte ich aus 20e die Substanz 20c und aus 20f die Substanz 20d herstellen.

Im Gegensatz zu den Verbindungen 20c-f, wo ich durch Veränderung der Reaktionsbedingungen verschiedene Isomere isolieren konnte, erhielt ich bei der Umsetzung von 13b mit p-Chlorphenylacetonitril bzw. 13c mit Phenylacetonitril

immer nur einheitliche Produkte 20a und 20b. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ähneln denen der Verbindungen 20e und 20f, woraus man vermuten kann, daß hier die Aromaten an C-2 und C-6 axial-äquatorial stehen. Eine genaue Zuordnung der Signale ist allerdings nicht möglich, da zu viele Signale auftreten. Eine Isomerisierung zu den entsprechenden Verbindungen mit diäquatorialen Aromaten, wie sie von H.-H. Otto <sup>40)</sup> und von mir oben beschrieben wurde, war in diesem Fall nicht möglich. Alle Versuche durch Behandlung mit Basen, wie Natronlauge oder Natriummethylat, eine Umwandlung der Verbindungen 20a und 20b zu erreichen, schlugen, genau wie bei den Versuchen die Verbindungen 4 in 6 zu überführen, fehl. Eine Erklärung hierfür konnte ich bisher noch nicht finden.

#### 6.2. Umsetzung von 2,4-Dimethyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on 16 mit Phenylacetonitrilen

Die Umsetzung von 16 mit Phenylacetonitrilen verlief ebenso wie die Reaktion von 13d nicht bei Raumtemperatur, sondern hierbei mußte ich einige Stunden am Rückfluß kochen, um einen Angriff der CH-aciden Verbindung an dem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton zu erreichen. Auf diese Weise kam ich zu den in Tab. 10 zusammengefaßten Verbindungen 21a-c.



Tab. 10 : 1,2,6-Triaryl-3,5-dimethyl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (21)

| Nr.        | R                | Schmp. ° C | Ausb. % d.Th. |
|------------|------------------|------------|---------------|
| <u>21a</u> | H                | 252 - 254  | 79            |
| <u>21b</u> | OCH <sub>3</sub> | 307 - 309  | 85            |
| <u>21c</u> | Cl               | 280 - 281  | 76            |

Die IR-Spektren der Substanzen 21a-c stimmen mit den IR-Spektren von 4 und 6 fast völlig überein. Lediglich unterhalb einer Wellenzahl von 1400 cm<sup>-1</sup> lassen sich geringfügige Unterschiede feststellen, die aber keinen Hinweis auf die Struktur liefern können. Deshalb kann hier auf eine Diskussion der IR-Spektren verzichtet werden.

Das Gleiche gilt für die Massenspektren dieser Verbindungen. Diese zeigen ebenfalls, was die charakteristischen Bruchstücke betrifft, keine Unterschiede zu den Massenspektren der Verbindungen 4 und 6, was als Bestätigung für die angenommene Struktur eines Cyclohexanderivates angesehen werden darf. Wie die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 21 (z.B. von 21a Abb. 26) zeigen, stehen hier alle Substituenten an den C-Atomen 2, 3, 5 und 6 äquatorial. Dies kann man aus den Kopplungskonstanten der Protonen an den entsprechenden C-Atomen ermitteln. Die Aufspaltung muß so gedeutet werden, daß der rechte Teil des Resonanzsystems den Protonen an C-2 und C-6 zugeordnet wird. Die Kopplungskonstante beträgt ca. 12 Hz, was auf eine diaxiale Stellung der Protonen hinweist <sup>30)</sup>. Der linke Teil muß den Protonen an C-3 und C-5 zugeordnet werden, was aus der weiteren Aufspaltung wegen der benachbarten Methylgruppe folgt. Die Kopplungskonstante beträgt wie bei dem Dublett der Methylgruppe 6 Hz. Weil diese Kopplungskonstante zufällig fast genau halb so groß ist wie die der Ringprotonen, wird aus dem eigentlich zu erwartenden System aus acht Resonanzsignalen ein einfacheres Spektrum, bei dem nur noch vier bzw. fünf Linien zu erkennen sind, da einige Linien übereinander fallen.

Wie aus Gleichung XVII zu ersehen ist, konnte ich durch direkte Behandlung des Tetrahydropyranons 15a (vgl. S. 72) mit Phenylacetonitril in Gegenwart von Natriummethylat und Kochen am Rückfluß für 12 Stunden 21a erhalten. Dabei handelt es sich formal um einen Austausch von Sauerstoff gegen

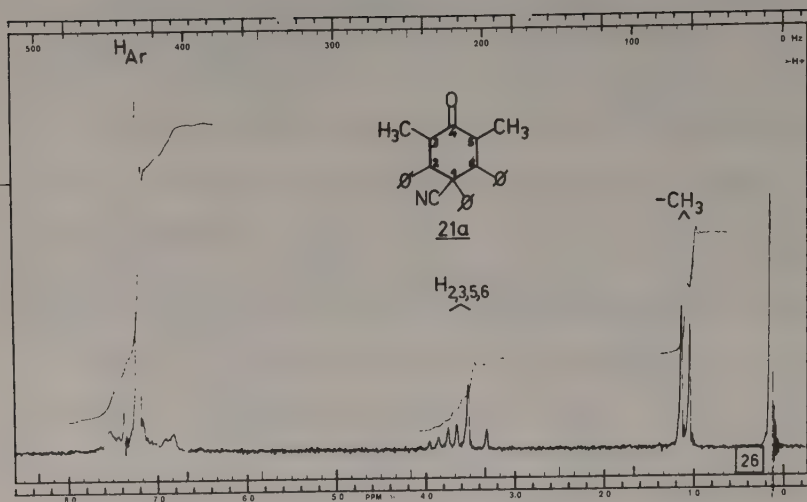


Abb. 26 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Dimethyl-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (**21a**) in  $\text{CDCl}_3$

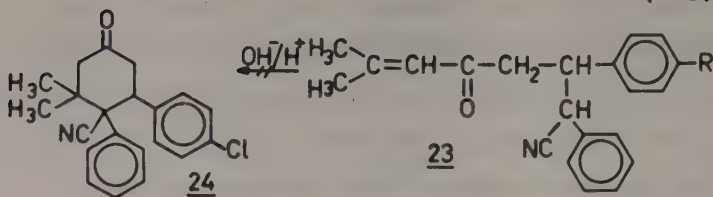
Kohlenstoff, wodurch aus dem heterocyclischen System ein carbocyclisches wird. Die gelungene Umsetzung zu **21a** veranlaßte mich, diese Reaktion noch an anderen Beispielen zu untersuchen. Weitere Versuche mit p-Methyl- bzw. p-Methoxyphenylacetonitril ergaben jedoch keine Reaktion in der gewünschten Richtung. Ich konnte nur die 2,3-Diarylacrylnitrile **22a** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) und **22b** ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ) isolieren, die bereits auf anderem Wege hergestellt wurden <sup>41,42</sup>). Die Tatsache, daß ich diese 2,3-Diarylacrylnitrile erhielt, ließ mich vermuten, daß es sich bei der Reaktion von **15a** mit **2a** zu **21a** nicht um eine Austauschreaktion gehandelt hatte, sondern daß hier intermediär eine Aufspaltung des

Pyranons stattgefunden haben muß, wodurch das nun eventuell in kleinen Mengen vorhandene 1,4-Pentadien-3-on 16 mit Phenylacetonitril zu dem Cyclohexanderivat 21a reagieren konnte. In diesem Falle war demnach eine Michael-Addition mit anschließender intramolekularer Michael-Addition stark begünstigt. In den beiden anderen Fällen war offensichtlich eine Kondensation des Phenylacetonitrils mit dem in einem Gleichgewicht vorhandenen Benzaldehyd stärker bevorzugt. Die außer den 2,3-Diarylacrylnitrilen entstehenden Zeretzungsprodukte des Pyranons 15a wurden nicht isoliert.

### 6.3. Umsetzung von 1-Aryl-5-methyl-1,4-hexadien-3-onen 19 mit CH-aciden Verbindungen

#### 6.3.1. Umsetzung mit Phenylacetonitril

Im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen, wo ich bei allen Umsetzungen von 1,4-Pentadienonen mit Phenylacetonitrilen Cyclohexanone erhielt, bekam ich bei der Reaktion von 19 mit CH-aciden Verbindungen andere Produkte. Während ich bisher als CH-acide Komponente Phenylacetonitril oder Analoge einsetzen konnte, reichte in diesem Fall entweder die Acidität der Methylengruppe im Phenylacetonitril nicht aus um einen Angriff an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton zu ermöglichen mit einem anschließenden zweiten intramolekularen Angriff des C-7 an C-2 in 23, oder der Methylrest an C-2 verhinderte aus sterischen Gründen eine intramolekulare Michael-Addition.



Die Reaktion lief überhaupt nur dann ab, wenn in 19 der Aromat in p-Stellung substituiert war. Bei nicht substituierten Aromaten fand ich immer nur, unter den gewählten Bedingungen, die Ausgangsprodukte. Alle Versuche das einfache Addukt 23 mit verschiedenen Basen oder Säuren in die Verbindung 24 zu überführen mißlingen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 23 stimmt in den Resonanzen der zwei Methylgruppen und des olefinischen Protons mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 19b (vgl. prakt. Teil) praktisch genau überein. Das bedeutet, daß dieser Teil von 19b bei der Reaktion nicht verändert wurde, woraus folgt, daß der Angriff des Phenylacetonitrils an C-1 und nicht an C-5 erfolgte.

### 6.3.2. Umsetzung mit Malonsäuredinitril

Da ich mit Phenylacetonitril nur ein Monoadditionsprodukt bekommen habe, untersuchte ich, ob mit Malonsäuredinitril als reaktiver Methylenverbindung eventuell ein Angriff mit

anschließender intramolekularer Michael-Addition erfolgen würde. Dabei konnte ich sowohl bei 19a als auch bei 19b eine Reaktion mit Malonsäuredinitril beobachten; wie die spektroskopischen Untersuchungen bewiesen, war jedoch keines der Endprodukte ein 4-Oxo-cyclohexanderivat. Vielmehr erhielt ich zwei verschiedenartige Produkte, deren IR-Spektren charakteristische Banden aufweisen. Im IR-Spektrum von 25a (Abb. 27) sieht man neben den aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $2850\text{ cm}^{-1}$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  bei  $2250$  und  $2239\text{ cm}^{-1}$  eine schwache und eine starke Bande, die konjugierten und nichtkonjugierten Nitrilen zugeordnet werden müssen. Bei  $1614\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1590\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine starke und eine schwache Absorption, die zu aliphatischen und aromatischen C=C-Bindungen gehören. Eine Carbonylabsorption ist nicht zu finden.

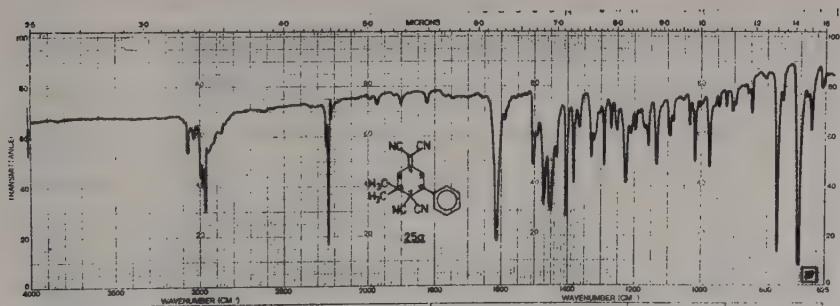


Abb. 27 : IR-Spektrum von 4-(Dicyanomethyliden)-2,2-dimethyl-6-phenyl-cyclohexan-1,1-dinitril (25a) in KBr

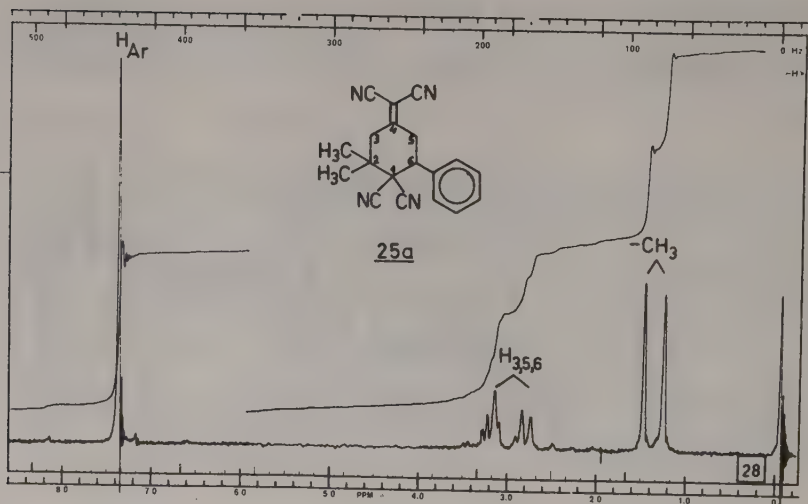
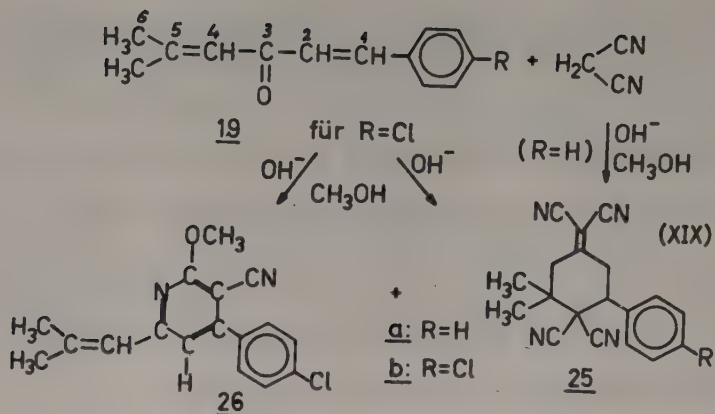


Abb. 28 : <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4-(Dicyanomethyliden)-2,2-dimethyl-6-phenyl-cyclohexan-1,1-dinitril (25a) in CDCl<sub>3</sub>

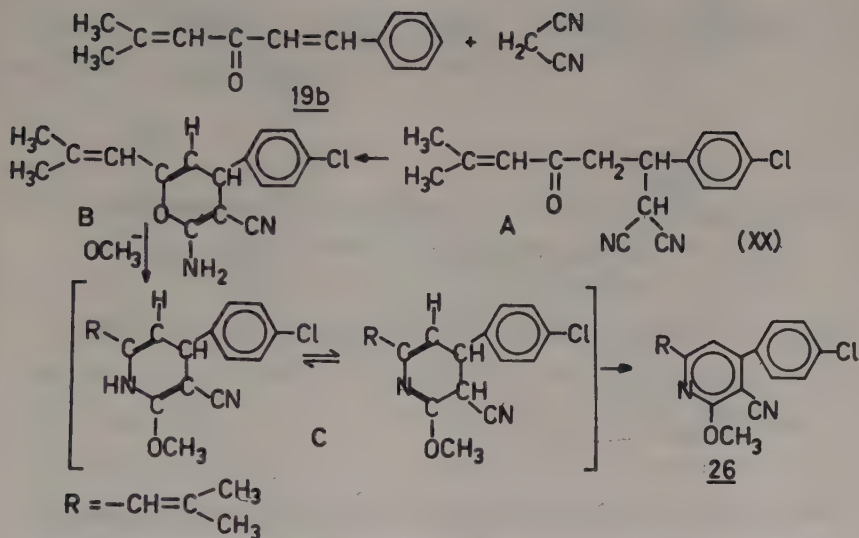
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 25a (Abb. 28) findet man vier verschiedene Signale bzw. Signalgruppen, und zwar bei  $\delta = 7,4$  ppm für 5 Protonen als Singulett, zwei Singuletts für jeweils 3 Protonen bei  $\delta = 1,35$  und  $1,55$  ppm. Zwischen  $\delta = 2,4$  und  $3,6$  ppm erkennt man ein Multiplett für 5 Protonen. Diese Daten lassen zusammen mit der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, die eine Summenformel von  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$  ergeben, auf eine Struktur 25 (Gleichung XIX) schließen. Das bedeutet, daß die Reaktion von 19 mit Malonsäuredinitril nicht auf der Stufe des erwarteten 4-Oxo-cyclohexanderivates stehen-geblieben ist, sondern daß anschließend noch eine Kondensation an der Carbonylgruppe stattgefunden haben muß. Alle Versuche ein Zwischenprodukt zu isolieren schlugen fehl, woraus man entnehmen kann, daß nicht unbedingt zuerst eine Michael-Addition stattgefunden haben muß, sondern daß eventuell auch an erster Stelle die Kondensation und erst dann die Addition an die Doppelbindung erfolgt sein könnte. Einen Hinweis welche Reaktion bevorzugt wird, kann möglicherweise das zweite in Gleichung XIX wiedergegebene Endprodukt 26 erbringen, welches für  $\text{R} = \text{Cl}$  in größerer Ausbeute isoliert werden konnte als 25b.

Für dieses findet man im IR-Spektrum neben den aliphatischen und aromatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $3100\text{ cm}^{-1}$  und  $2820\text{ cm}^{-1}$  eine sehr starke Absorption bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ , was auf konjugiertes Nitril schließen läßt. Bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine im C=C-Bindungsbereich liegende Bande. Zwei Absorptionen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1586\text{ cm}^{-1}$  müssen aromatischen C=C-Bindungen zugeordnet werden (vgl. prakt. Teil).

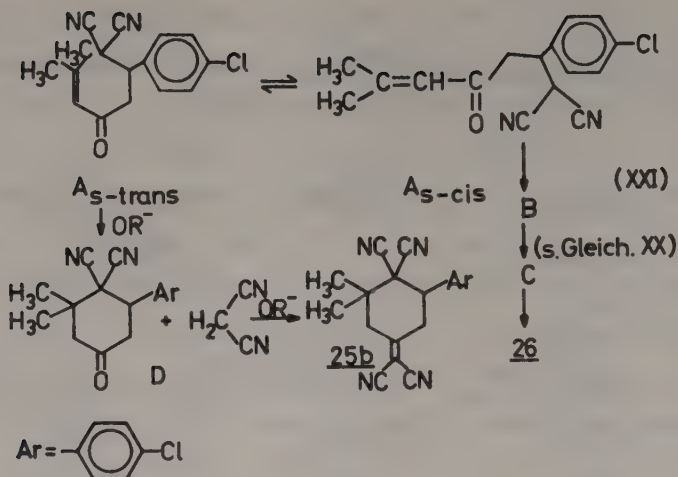
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 26 zeigt deutlich, daß die beiden Methylgruppen und das Vinylproton an C-4 in 19 praktisch bei unverändertem Feld erscheinen. So findet man die Methylgruppen bei  $\delta = 2,0$  bzw.  $\delta = 2,3$  ppm, während das Vinylproton bei  $\delta = 6,15$  ppm als Multipllett zu sehen ist. Außerdem sind drei scharfe Singulettts bei  $\delta = 4,1$  ppm für eine  $\text{OCH}_3$ -Gruppe, bei  $\delta = 6,75$  ppm für ein weiteres olefinisches bzw. aromatisches Proton und bei  $\delta = 7,5$  ppm für vier Phenylprotonen zu erkennen (vgl. prakt. Teil).

Diese Daten, sowie Elementaranalyse und Massenspektrum, lassen auf ein Pyridinderivat 26 schließen. Dieser Reaktionsablauf ist m.W. bisher nur an in ihren Konformationen fixierten 1,4-Pentadien-3-onen beobachtet worden <sup>43)</sup>, nicht aber an offenkettigen "frei drehbaren" Penta- bzw. Hexadienonen.

Eine ähnliche Verbindung, ausgehend von 2,5-Dibenzylidencyclopentanon und Malonsäuredinitril, erhielt H.-H. Otto <sup>43)</sup> bereits 1973. Er konnte ein 4H-Pyranderivat abfangen, was für diesen Fall zeigt, daß zuerst eine Addition der CH-aciden Komponente an die Doppelbindung erfolgte und dann ein nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffs an den Kohlenstoff einer der zwei Nitrilgruppen stattfand. Der weitere Ablauf der Reaktion wurde ebenfalls von H.-H. Otto <sup>43)</sup> geklärt und sieht in meinem Fall wie folgt aus.



Für das Entstehen von **25** kann man ebenfalls ein Zwischenprodukt A (Gleichung XX) annehmen. Da A als Konformergleichgewicht s-cis  $\rightleftharpoons$  s-trans vorliegen sollte, ist eine Reaktion, die zu beiden Endprodukten **25** und **26** führt, vorstellbar. Je nachdem aus welcher der beiden Konformationen,  $\text{A}_{\text{s-cis}}$  oder  $\text{A}_{\text{s-trans}}$  (Gleichung XXI), die Reaktion erfolgt, kann man sich den weiteren Ablauf der Reaktion vorstellen.  $\text{A}_{\text{s-trans}}$  kann nun durch intramolekulare Addition zum Cyclohexanderivat D werden, da C-7 noch genügend acide ist, um im alkalischen Milieu nochmals ein Carbanion zu bilden. Das Cyclohexanderivat D reagiert dann sofort mit einem weiteren Molekül Malonsäuredinitril zu **25**, ohne daß ich das Zwischenprodukt abfangen konnte.  $\text{A}_{\text{s-cis}}$  kann wie schon



beschrieben zum Pyridinderivat 26 cyclisieren. Die Reaktivität des offenkettigen Adduktes A ist also wesentlich größer als die des Adduktes 23, was einmal der höheren Acidität des C-7 in A durch die zweite Nitrilgruppe zuzuschreiben ist, und zum anderen der sterischen Hinderung durch den Aromaten an C-6 in 23.

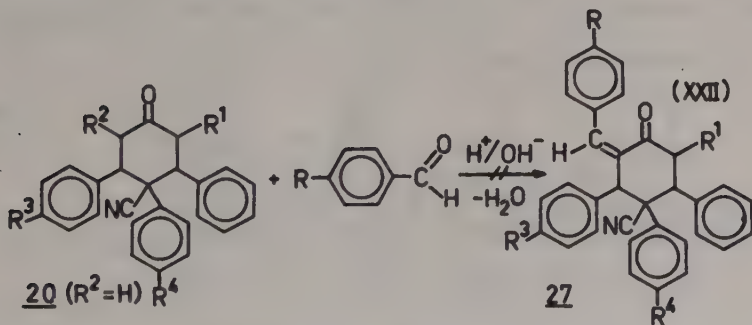
# 7. Versuch zur Darstellung von Monokondensationsprodukten aus 3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrilen 20 und aromatischen Aldehyden

Da ich mir über die sterischen Verhältnisse der in Tab. 9 beschriebenen Verbindungen 20a bis 20f durch spektroskopische Untersuchungen keine restlose Klarheit verschaffen konnte,

versuchte ich über deren Monokondensationsprodukt mit aromatischen Aldehyden genauere Hinweise auf die Stereochemie der Cyclohexanone 20 zu erhalten.

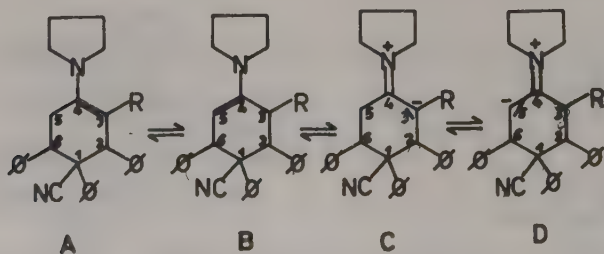
7.1. Umsetzung von 3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrilen 20 mit aromatischen Aldehyden

Durch eine Kondensation an C-5 mit Benzaldehyd sollte man eine wesentliche Vereinfachung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erwarten. Daher versuchte ich eine Umsetzung von 20 mit aromatischen Aldehyden analog zu den Reaktionen der Verbindungen 4 und 6 (vgl. Gleichungen I und II). Da 20 nur an C-3 durch einen Alkylrest substituiert ist, konnte man eventuell eine Kondensation an C-5 erwarten. Diese Reaktion blieb aber aus. Wegen der elektronenschiebenden Substituenten  $\text{R}^1$  ist das Proton an C-3 höchstwahrscheinlich das acideste, wodurch eine Kondensation an C-5 verhindert wird.



## 7.2. Umsetzung von 3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrilen 20 mit Pyrrolidin zu Enaminen

Diese Mißerfolge veranlaßten mich, gemäß der Vorschrift von Birkofer, Kim und Engels <sup>44)</sup>, über Enamine zu den gewünschten Benzylidenderivaten zu gelangen. Die Bildung der Enamine erfolgte glatt durch Kochen des Cyclohexanons mit Pyrrolidin in Toluol und einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider analog einer Vorschrift aus dem Organicum <sup>45)</sup>. Die Umsetzung der Enamine versuchte ich nach Birkofer <sup>44)</sup>. Dieser erhielt bei der Reaktion des Enamins von 2-Methylcyclohexanon mit Benzaldehyd in Benzol am Wasserabscheider in 20%iger Ausbeute 2-Benzyliden-6-methyl-cyclohexanon. Alle Versuche, ein Benzylidenderivat meiner Cyclohexanone 20 zu isolieren, mißlangen. Offensichtlich bewirkt der Alkylrest als elektronenschiebender Substituent an C-3 in den Enaminen, daß das Proton an C-3 das acideste ist, und somit die Bildung eines Carbanions der Form C begünstigt. Dies erlaubt zwar einen Angriff des



Benzaldehydes, eine anschließende Wasserabspaltung und Ausbildung einer C=C-Bindung ist hier jedoch nicht möglich.

Hinzu kommt die sterische Hinderung durch die großen Reste an C-2 und C-6, was die ohnehin schon geringe Ausbeute bei Birkofer <sup>44)</sup> in meinem Fall offenbar noch weiter drückt, bzw. die Reaktion überhaupt nicht ablaufen läßt.

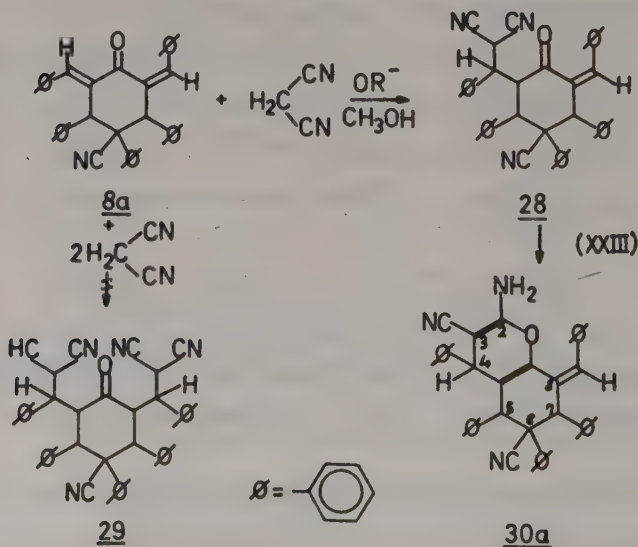
8. Umsetzung der 3,5-Di-(aryliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitrile 8 und 9, sowie der 3-(Aryliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitrile 7 mit  
CH-aciden Verbindungen

Nachdem ich bisher nur solche 1,4-Pentadien-3-one 1 untersucht habe, die in ihrer Konformation nicht fixiert sind, d.h. sie, bzw. deren Mono-Michael-Addukte 3, liegen in einem Konformerengleichgewicht vor, lag es nahe auch solche 1,4-Pentadien-3-one in meine Untersuchungen einzubeziehen, die auf Grund der Tatsache, daß sie Bestandteil eines Ringsystems sind, in ihrer Rotation um die C-2/C-3 und C-3/C-4-Bindung gehindert werden (vgl. Einleitung S. 3 ). Dazu eigneten sich die bereits beschriebenen 2,6-Diaryliden-cyclohexanone 8 und 9.

8.1. Umsetzung von 3,5-Dibenzyliden-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (8a) mit Malonsäuredinitril

In 8a ist sowohl die C-2/C-3-Bindung als auch die C-3/C-4-Bindung s-cis fixiert. Als CH-acide Komponente verwendete

ich Malonsäuredinitril, um eventuelle Folgereaktionen besser überschauen zu können, zumal eine Umsetzung mit Phenylacetonitril unter den gewählten Bedingungen aus mir bis jetzt unbekannten Gründen erfolglos blieb. Die Struktur von 8a habe ich bereits in Kapitel 3 diskutiert. Versetzt man nun eine Suspension von 8a in Methanol bei Raumtemperatur mit Malonsäuredinitril und einer katalytischen Menge Base, wie Natrium-methylat oder wäßriger Natronlauge, so lösen sich die gelben Kristalle nach kurzer Zeit auf. Wenig später bildet sich meist von selbst, ansonsten nach Einengen, ein farbloser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist eine einheitliche Substanz, die aber weder die Struktur 28 (1:1-Additionsprodukt), noch die zweite denkbare Struktur 29 (2:1-Additionsprodukt) besitzt, wie man aus den verschiedenen Spektren sehen kann.



Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden. Im Spektrum von 30a sieht man zwei relativ starke Absorptionen bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3350\text{ cm}^{-1}$ , die einer Aminogruppe zugeordnet werden müssen. Eine schwache Bande bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  und eine starke Bande bei  $2180\text{ cm}^{-1}$  gehören zu einem nicht konjugierten Nitril (schwache Bande) und zu einem konjugierten Nitril. Ferner finden sich zwei starke Banden bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ , die beide im C=C-Bereich liegen, was auf mehrere C=C-Bindungen schließen läßt. Wegen der starken Absorption kann man mindestens eine konjugierte und eine nicht konjugierte unsymmetrisch substituierte C=C-Bindung vermuten.

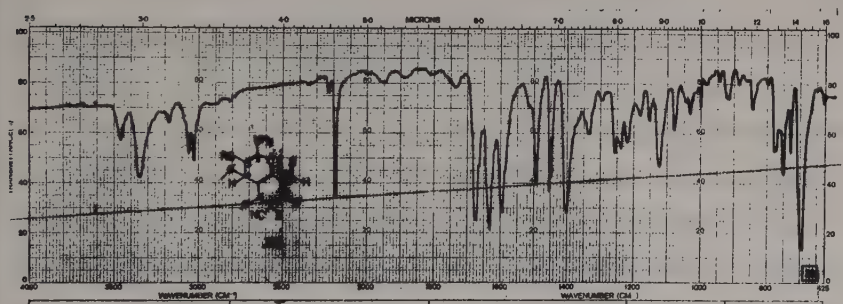


Abb. 29 : IR-Spektrum von 2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-4,5,6,7-tetra-phenyl-4H-chromen (30a) in KBr

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum zeigen übereinstimmend eine Summenformel von  $\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$  an, woraus folgt, daß ein Molekül Malonsäuredinitril mit einem Molekül 8a reagiert hat.

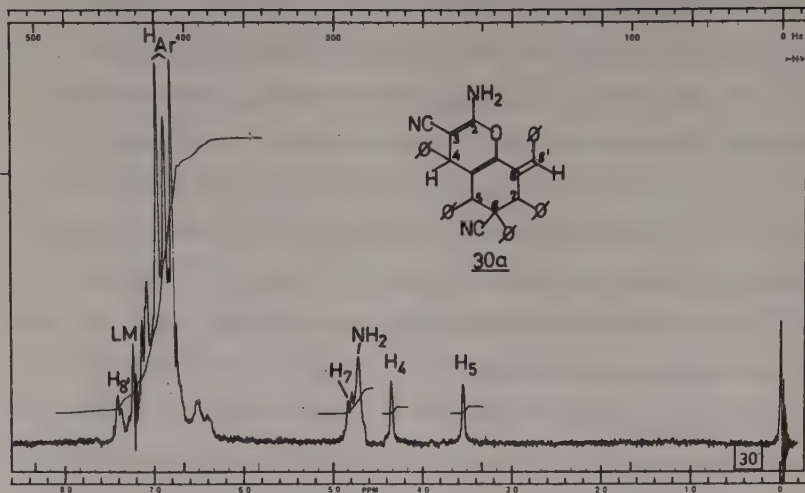
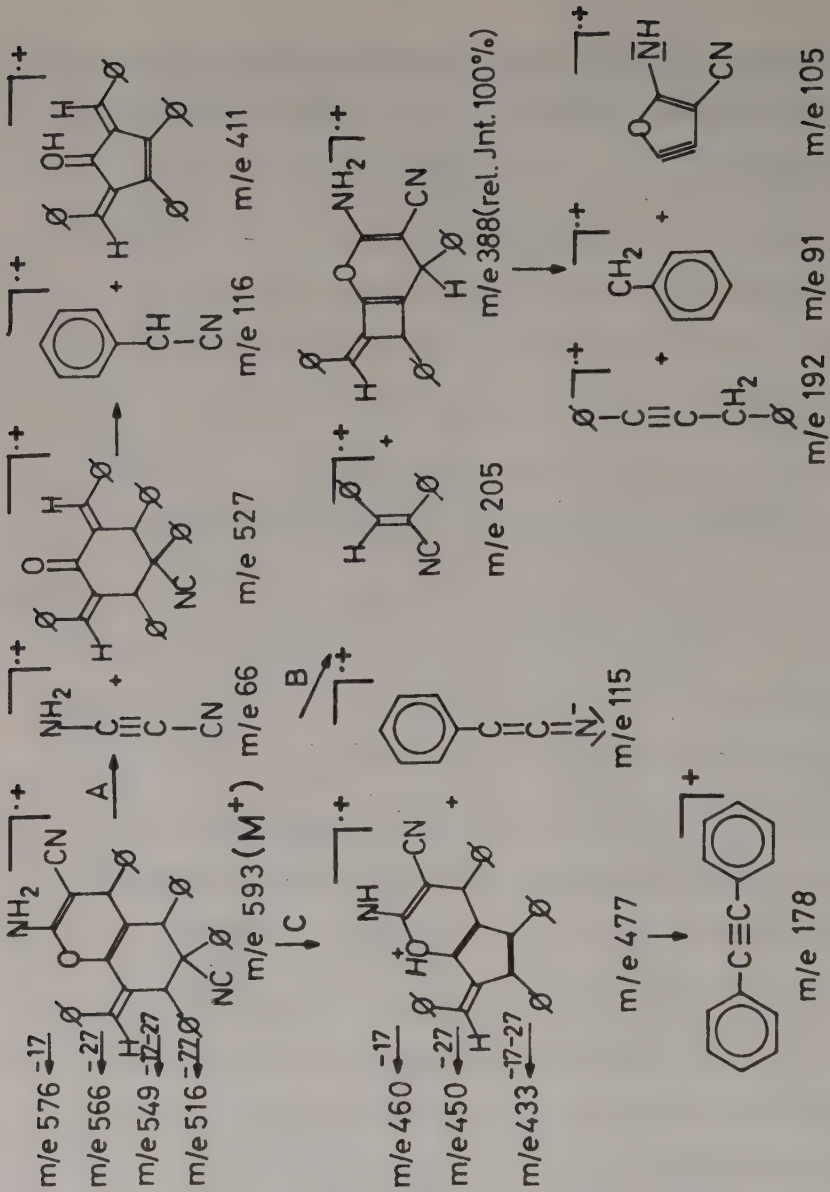


Abb. 30 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-4,5,6,7-tetraphenyl-4H-chromen (30a) in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 30a (Abb. 30) bringt ebenfalls keinen Hinweis auf die Strukturen 28 und 29. So erscheint bei  $\delta = 3,55$  ppm und bei  $\delta = 4,36$  ppm jeweils ein Singulett für je ein Proton. Bei  $\delta = 4,8$  und  $7,4$  ppm findet man Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 2$  Hz, für ebenfalls je ein Proton. Die Kopplungskonstante von 2 Hz läßt auf ein Allylsystem schließen. Bei  $\delta = 4,75$  ppm sieht man ein breites Singulett für zwei Protonen, das ich einer Amino-gruppe zuschreibe. Zwischen  $6,4$  und  $7,35$  ppm erscheint schließlich ein breites Multiplett für die Aromaten. Diese Daten zeigen, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung 30a um ein 2-Amino-3-cyano-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromenderivat handelt, ähnlich den von H.-H. Otto <sup>43)</sup> gefundenen Umsetzungs-

produkten von Dibenzylidencyclohexanon mit Malonsäuredinitril. Auffallend an dem IR-Spektrum ist die starke Verschiebung zu kleinen Wellenzahlen für das konjugierte Nitril ( $2180\text{ cm}^{-1}$ ). Dies steht im Einklang mit der in der Literatur beschriebenen niedrigen Wellenzahl von Enaminonitrilen <sup>46)</sup>, was die von mir vorgeschlagene Struktur der Verbindung 30a bestätigt.

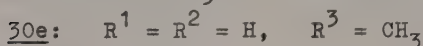
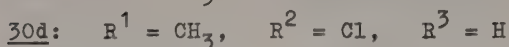
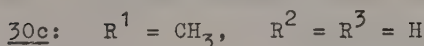
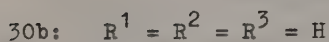
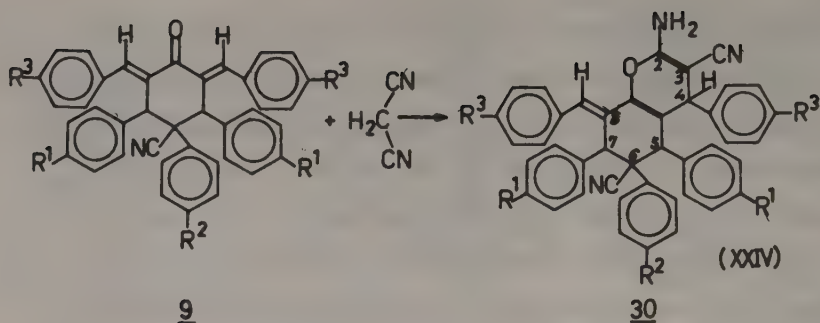
Das Massenspektrum von 30a (Schema) läßt sich gut mit der vorgeschlagenen Struktur zur Deckung bringen. Neben den wenig charakteristischen  $\text{CH}_3$ -,  $\text{HCN}$ - und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Abspaltungen sind für den Zerfall drei Wege kennzeichnend. Der erste Weg (Weg A) ist ein Zerfall in die Ausgangsprodukte (Retro-Michael-Addition) unter Bildung der Bruchstücke  $m/e$  66 und  $m/e$  527. Letzteres Bruchstück zerfällt seinerseits wieder in die Fragmente  $m/e$  116 und  $m/e$  411. Der zweite Weg (Weg B) beginnt mit der Abspaltung von Diphenylacrylnitril  $m/e$  205 unter Bildung des Bruchstückes  $m/e$  388 (rel. Int. 100 %). Dieses zerfällt wiederum in die Fragmente  $m/e$  192,  $m/e$  91 und  $m/e$  105. Der dritte Weg (Weg C) schließlich beginnt mit der Abspaltung des Bruchstückes  $m/e$  115 und Wasserstoff unter Bildung des Fragments  $m/e$  477. Dies zerfällt seinerseits in Diphenylacetylen und wenig charakteristische kleinere Fragmente. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß ein intramolekularer nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffs an dem Kohlerstoff einer Nitrilgruppe stattgefunden haben muß, so daß das Zwischenprodukt 28 nicht isoliert werden konnte. Ein 2:1-Additionsprodukt 29 konnte ich ebensowenig finden.



Interessant erschien mir bei der Reaktion von 8a mit Malonsäuredinitril die Frage an welcher der beiden Doppelbindungen der Angriff der CH-aciden Komponente bevorzugt erfolgen würde. Wie aus Abb. 30 hervorgeht, ist das Allylsystem von 8a, bei dem eine Allylkopplung von 2 Hz auftritt, - d.h. das Proton an C-2 steht axial -, erhalten geblieben. Daraus folgt, daß der Angriff an der E-konfigurierten Doppelbindung ablief (vgl. Kap. 3). Dies verwundert nicht, da ein Angriff an der Z-konfigurierten Doppelbindung ohnehin aus sterischen Gründen schwieriger sein sollte.

#### 8.2. Umsetzung von 1,2,6-Triaryl-3,5-diaryliden-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile 9 mit Malonsäuredinitril

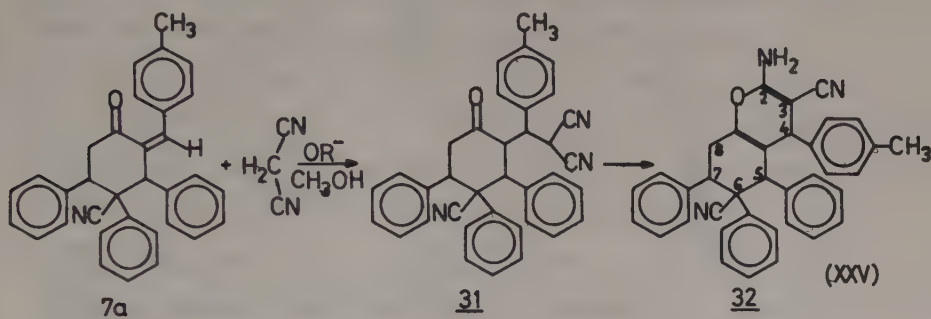
Die Verbindungen 9, die sich von 8, wie in Kapitel 3 besprochen, in der sterischen Anordnung der Substituenten unterscheiden, habe ich unter den gleichen Bedingungen mit Malonsäuredinitril umgesetzt. Dabei erhielt ich eine zu 30a isomere Verbindung 30b und einige Analoge. Dies bestätigen die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die den Spektren von 30a sehr ähnlich sind (vgl. prakt. Teil). Die Elementaranalysen und die Massenspektren zeigen wiederum ein 1:1-Produkt an. Die Verbindungen 9 verhielten sich in ihren Reaktionen also genauso wie die Verbindungen 8.



### 8.3. Umsetzung von 3-(4-Methylbenzyliden)-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (7a) mit Malonsäuredinitril

Eine Addition an eine Z-konfigurierte Doppelbindung verläuft bei meinen Verbindungen aus sterischen Gründen nicht so gut wie eine Addition an eine E-konfigurierte Doppelbindung, wie man an der Reaktion von 8a mit Malonsäuredinitril sehen konnte. Trotzdem sollte ein Angriff wenn nur Z-Konfiguration vorhanden ist, nicht unmöglich sein. Um dies herauszufinden setzte ich 7a, das an der Doppelbindung Z-Konfiguration besitzt (vgl. Kap. 3), ebenfalls mit Malonsäuredinitril in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol um. Dabei stellte sich heraus, daß

die Reaktion zwar langsamer aber dennoch genauso ablief wie bei den Diaryliden-cyclohexanonderivaten 8 und 9.



Wie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 32 (Abb. 31) zeigt, muß auch hier ein Ringschluß über 31 zu 32 (Gleichung XXV) eingetreten sein. Dies erscheint möglich, wenn man bedenkt, daß nach einer Addition an die Doppelbindung "freie" Drehbarkeit um die ehemalige C=C-Bindung eintritt. Danach kann ein intramolekularer Angriff genauso erfolgen wie bei den Umsetzungen von 8 und 9 mit Malonsäuredinitril.

An dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 32 ist auffallend, daß fast alle Signale sehr breit sind. Neben dem sehr breiten Multipllett der Phenylprotonen von  $\delta = 6,0$  bis  $\delta = 7,4$  ppm erscheint ein breites Singulett bei  $\delta = 4,55$  ppm für 2 Protonen, das der Aminogruppe zugeordnet werden muß. Daneben erkennt man zwei nicht sehr scharfe Singuletts bei  $\delta = 4,0$  und  $\delta = 3,62$  ppm für die Protonen an C-4 bzw. C-5. Darunter liegt teilweise der X-Teil eines  $\text{A}_2\text{X}$ -Systems für die Protonen an C-7 und C-8. Der Grund für die zum Teil sehr breiten Singuletts dürften die Doppelbindungen im Ring-

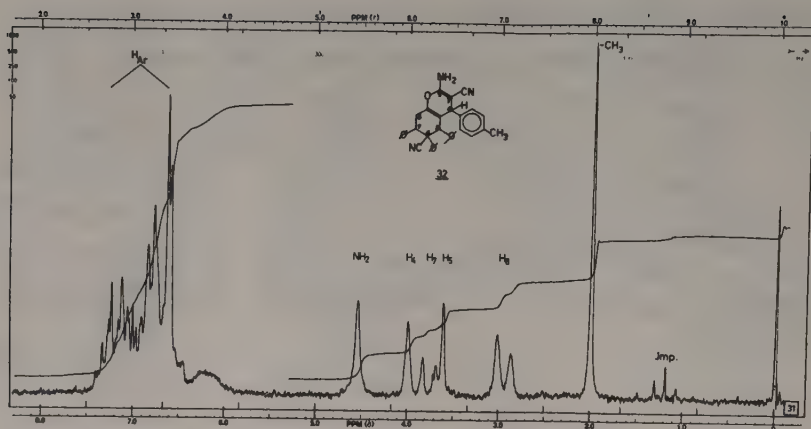


Abb. 31 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-Amino-3,6-dicyano-4-(4-methylphenyl)-5,6,7-triphenyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromen (32) in  $\text{CDCl}_3$

system sein, die zu "Longe-Range"-Kopplungen führen, was bedeutet, daß die Singulets im Grunde nur schlecht aufgelöste Multipletts sind. Ein scharfes Singulett findet sich bei  $\delta = 2,0$  ppm, das der p-ständigen Methylgruppe des Aromaten an C-4 zugeschrieben werden muß.

## 9. Darstellung und Umsetzung von Cyclohexadienonen

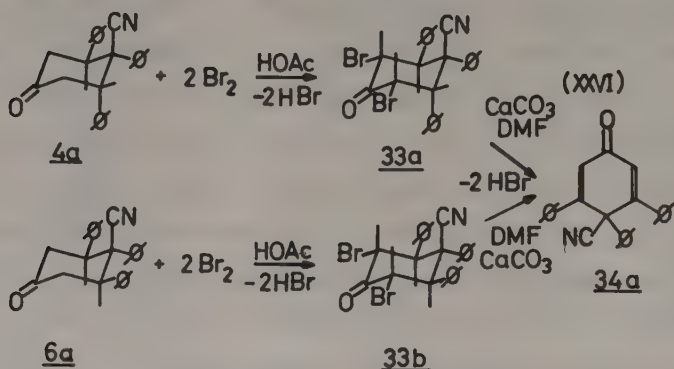
Nach den Untersuchungen an den in ihrer Konformation nicht fixierten 1,4-Pentadien-3-onen 1 und 13 und den s-cis/s-cis-fixierten 1,4-Pentadien-3-onen 8 und 9 (Diarylidencyclohexanone), wollte ich auch noch herausfinden ob bzw. wie s-trans/s-trans-fixierte 1,4-Pentadien-

3-on-systeme mit CH-aciden Verbindungen reagieren. Solche s-trans/s-trans-fixierten Pentadienonsysteme sind nur zugänglich, wenn man die Doppelbindungen in ein Ringsystem einbettet. In diesem Fall stellen die Verbindungen in Wahrheit Cyclohexadienone oder höhere Homologe dar. Substanzen dieser Klasse sind in der Literatur <sup>47)</sup> schon beschrieben. Da ich ähnlich substituierte Systeme wie bei 1 und 13 sowie 8 und 9 einsetzen wollte, mußte ich wiederum nach geeigneten Darstellungsmöglichkeiten suchen, um ausgehend von den Verbindungen 4, 6 und 20, unterschiedliche Cyclohexadienone zu bekommen. Dabei erwies es sich als vorteilhaft analog einer Vorschrift von Cook und Waring <sup>47)</sup> zu arbeiten. Diese gingen von verschiedenen Cyclohexanonon aus und erhielten durch Bromierung und anschließende Abspaltung von HBr im alkalischen Medium die entsprechenden Cyclohexadienone.

9.1. Umsetzung der 1,2,6-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile 4 und 6 mit Brom und Abspaltung von HBr

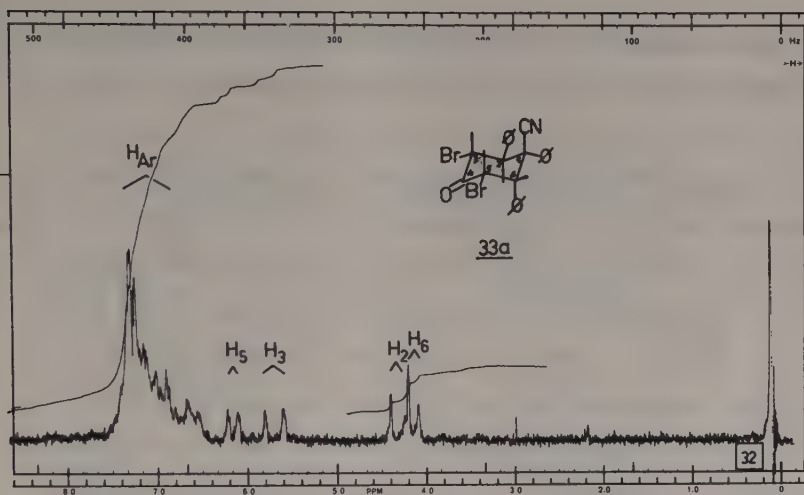
Versetzte ich die Cyclohexanderivate 4a und 6a, in heißem Eisessig gelöst, unter ständigem Rühren, mit Brom, ebenfalls in Eisessig, so ist eine Entfärbung des Broms zu beobachten unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Dies zeigt an, daß eine Reaktion des Broms mit den Cyclohexanderivaten vonstatten ging. Auf diese Weise kam ich zu einigen bromierten Cyclohexanonon, die aber je nach Art der Substituenten ein-, zwei- oder mehrfach bromiert sind. Zweifach bromierte Produkte

erhielt ich, wenn ich 4a und 6a unter den beschriebenen Bedingungen mit Brom behandelte (Gleichung XXVI).



Dabei sollte man aus den zwei verschiedenen Ausgangsprodukten 4a und 6a das gleiche Endprodukt 34a über die unterschiedlichen Zwischenstufen 33a und 33b bekommen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 33a (Abb. 32) zeigt, daß das Brom diäquatorial steht. Neben dem Multipllett bei  $\delta = 6,3$  bis  $7,4$  ppm für die Phenylprotonen, sind vier Dubletts mit je zwei gleich großen Kopplungskonstanten zu erkennen. Die Resonanzen der Protonen an den C-Atomen 5 und 6 erscheinen bei  $\delta = 4,0$  und  $\delta = 6,02$  ppm mit einer für axial-äquatoriale Protonen charakteristischen Kopplungskonstanten von  $J_{5,6} = 6$  Hz. Die Signale der Protonen an C-2 und C-3 findet man bei  $\delta = 4,2$  und  $\delta = 5,6$  ppm mit einer für diaxiale Protonen typischen Kopplungskonstanten von  $J_{2,3} = 12$  Hz. Die beiden Dubletts der Protonen an C-2 und C-3 fallen zum Teil übereinander, so daß die vier Linien nicht exakt auszumachen sind.



**Abb. 32 :**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Dibrom-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (**33a**) in  $\text{CDCl}_3$

Im Gegensatz hierzu zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **33b** nur zwei Dubletts bei  $\delta = 5,75$  bzw.  $\delta = 3,9$  ppm mit einer Kopplungskonstanten  $J_{2,3/5,6} = 13$  Hz, die für diaxiale Protonen gefunden wird, was bedeutet, daß auch in diesem Fall die beiden Bromatome äquatorial stehen (vgl. prakt. Teil).

Die hier gefundene äquatoriale Stellung der Bromatome in den Verbindungen **33** stimmen nicht mit den bei einfachen  $\alpha$ -Halogen-cyclohexanonen gefundenen Konfigurationen überein<sup>48)</sup>. An diesen Cyclohexanonen stehen die Halogene axial. Bei meinen Verbindungen **33** könnte jedoch wegen der großen Substituenten an den C-Atomen 1, 2 und 6 eine äquatoriale Stellung der Bromatome begünstigt sein. Dies erscheint möglich, da die Phenylreste eine Verzerrung der Sesselform

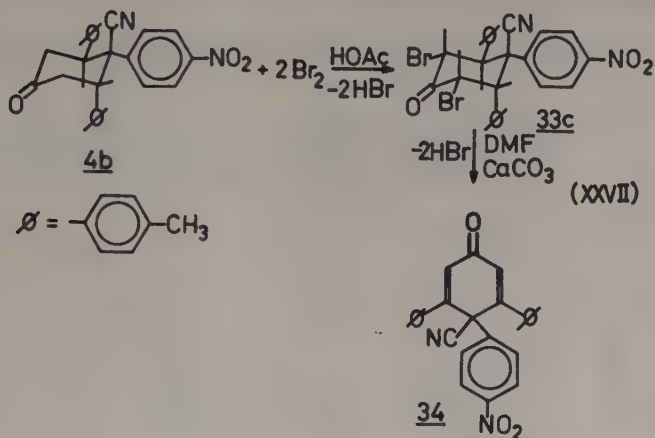
des Cyclohexanons bewirken können, wodurch die Bromatome in äquatorialer Stellung weniger gehindert sein könnten als in axialer Anordnung. Dazu paßt auch die in Kapitel 2.4. gemachte Beobachtung (Dipolmessung), daß die Cyclohexanderivate 6 in einer abgeflachten Form vorliegen, was bewirkt, daß die axial stehenden  $\alpha$ -H-Atome stärker mit den an C-2 und C-6 stehenden Phenylen in "Berührung" kommen als die äquatorial stehenden Substituenten.

Beide Substanzen 33a und 33b habe ich nun mit  $\text{CaCO}_3$  in DMF mehrere Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach filtrieren, absaugen des Lösungsmittels und umkristallisieren erhielt ich tatsächlich, wie die Spektren beweisen, identische Endprodukte 34a.

Wie zu erwarten zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 34a nur zwei Resonanzen. So erscheint zwischen  $\delta = 6,8$  und  $7,3$  ppm ein Multiplett für die Phenylprotonen, während bei  $\delta = 6,5$  ppm ein scharfes Singulett für beide olefinischen Protonen zu sehen ist (vgl. prakt. Teil).

Das IR-Spektrum von 34a bestätigt ebenfalls die angenommene Struktur eines  $\alpha, \beta$ - $\alpha', \beta'$ -ungesättigten cyclischen Ketons. So findet man neben den aromatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $3000$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  und der sehr schwachen Bande für das Nitril bei  $2225\text{ cm}^{-1}$  eine starke Carbonylabsorption bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  (vgl.  $\gamma$ -Pyrone <sup>49</sup>). Bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  erscheint eine Bande für C=C-Bindungen. Zwei Absorptionen der aromatischen C=C-Bindungen erkennt man bei  $1590$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  (vgl. prakt. Teil).

Ein analoges Produkt erhielt ich bei der Umsetzung von 4b mit Brom unter den wie oben beschriebenen Bedingungen.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 33c (Abb. 33) läßt klar erkennen, daß es sich hier um eine den Verbindungen 33a und 33b analoge Substanz handelt. Man findet wieder die gleichen Kopplungskonstanten für die AB-Systeme an den C-Atomen 2 und 3 sowie 5 und 6 wie in Abb. 32. Das Spektrum zeigt ferner, daß auch nach der Bromierung die Aromaten axial-äquatorial stehen, was man an den Signalen für die beiden p-ständigen Methylgruppen an den Aromaten bei  $\delta = 2,2$  bzw.  $\delta = 2,4$  ppm erkennen kann. Die Resonanzen erscheinen bei praktisch unveränderter chemischer Verschiebung im Vergleich zur Ausgangsverbindung 4b (vgl. Abb. 5).

Mit dieser Verbindung läßt sich auch gut belegen, daß der Angriff des Broms an dem Cyclohexanring erfolgt und erst dann an einem der aktivierten Aromaten vonstatten geht.

Dies konnte ich zeigen, indem ich mit Brom im Überschuß arbeitete, wodurch je nach Menge des Überschusses noch weiteres Brom aufgenommen wurde.

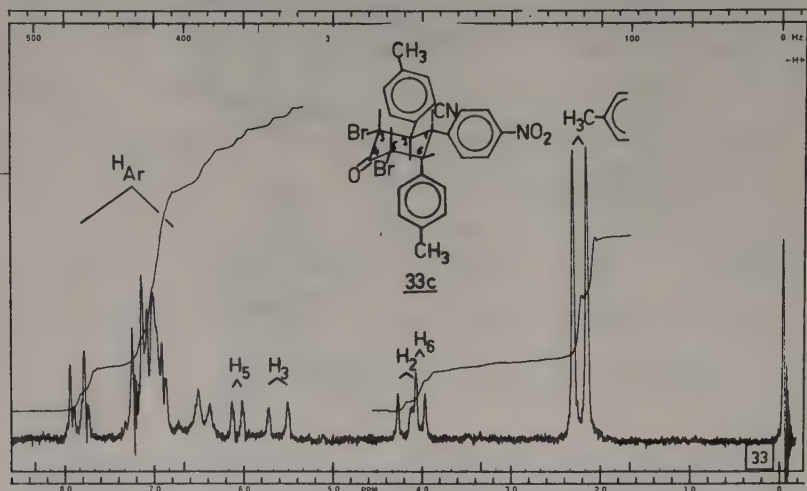
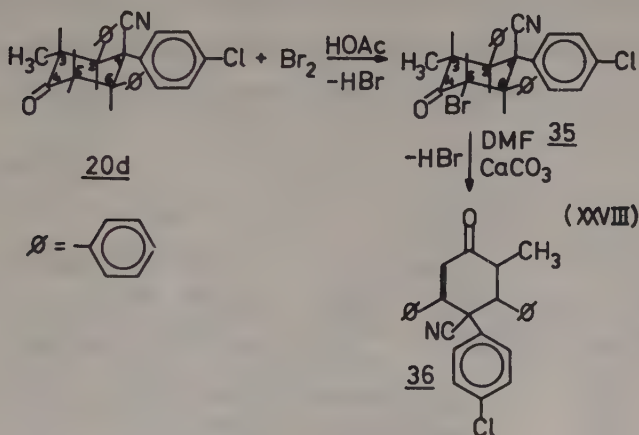


Abb. 33 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3,5-Dibromo-2,6-(dimethylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (**33c**) in  $\text{CDCl}_3$

## 9.2. Umsetzung von 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-nitril (**20d**) mit Brom und Abspaltung von $\text{HBr}$

Ein einfach bromiertes Produkt erhielt ich bei der Umsetzung von **20d** mit Brom in Eisessig. Auch in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **35** (vgl. prakt. Teil) sind nur Kopplungskonstanten von  $J_{2,3}$  bzw.  $J_{5,6} = 12 \text{ Hz}$  zu erkennen, woraus

folgt, daß auch hier das Brom äquatorial steht, und zwar an C-5. Ein Angriff an C-3 war selbst durch längeres Kochen mit überschüssigem Brom nicht zu erreichen. Dies wird offensichtlich durch die Methylgruppe an C-3 verhindert.



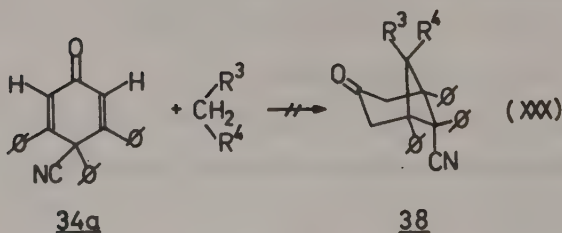
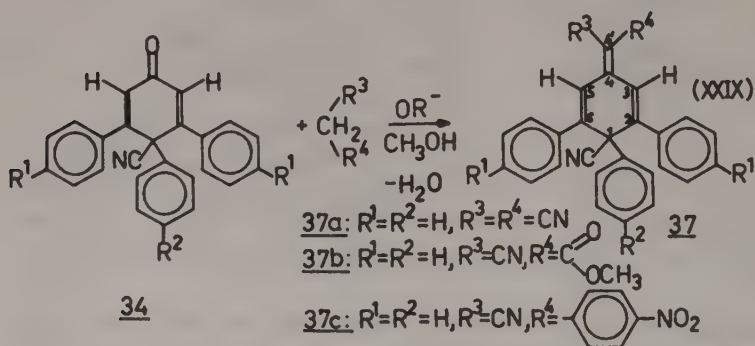
Die ausschließlich gefundene Kopplungskonstante von 12 Hz, die auf all-axialständige Protonen schließen läßt, paßt zu der Behauptung in Kapitel 5, wonach in 20c und 20d die Aromaten all-äquatorial angeordnet sind.

Behandelt man 35 wie 33 mit  $\text{CaCO}_3$  in DMF, dann erhält man in guten Ausbeuten das 2-Cyclohexen-4-on-derivat 36.

### 9.3. Umsetzung der 1,2,6-Triaryl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-nitrile 34 mit CH-aciden Verbindungen

Die Cyclohexadienone 34 setzte ich nun mit verschiedenen CH-aciden Komponenten um. Hierbei war nun interessant

herauszufinden ob und wo das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton mit Malonsäuredinitril bzw. Phenylacetonitril oder Cyanessigester reagieren würde. Denkbar sind jeweils zwei verschiedene Reaktionen. Einmal könnte eine Kondensation an der Carbonylgruppe eintreten (Gleichung XXIX), zum anderen sollte auch eine Addition an C-2 mit eventuellem zweiten Angriff an C-6 zu einem bicyclischen System (Gleichung XXX) möglich sein.



Versetzt man 34a mit Malonsäuredinitril in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat oder Natronlauge, so tritt sofort eine Farbänderung von hellgelb nach tiefviolett bis fast schwarz ein. Der Grund für diesen Farbumschlag ist m.E. in einer eingetretenen Kondensation an der Carbonyl-

gruppe zu sehen, wodurch ein konjugiertes System entsteht, welches für die Farbe verantwortlich sein sollte.

Läßt man nun 34a unter den gleichen Bedingungen mit Cyanessigsäuremethylester oder mit p-Nitro-phenylacetonitril reagieren, so tritt eine Reaktion wie in Gleichung XXIX ein, wie aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und IR-Spektrum eindeutig hervorgeht.

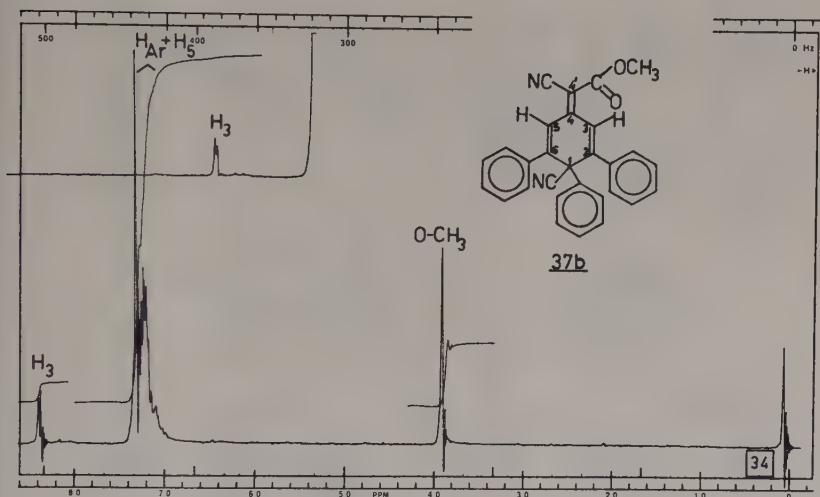
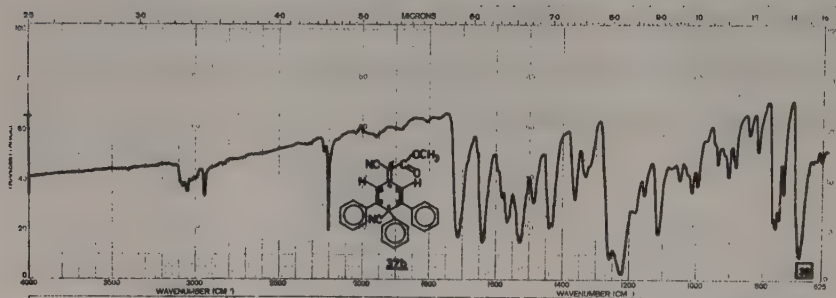


Abb. 34 :  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4-Methyliden-(4'-cyano-4'-methoxycarbonyl)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-nitril (37b) in  $\text{CDCl}_3$

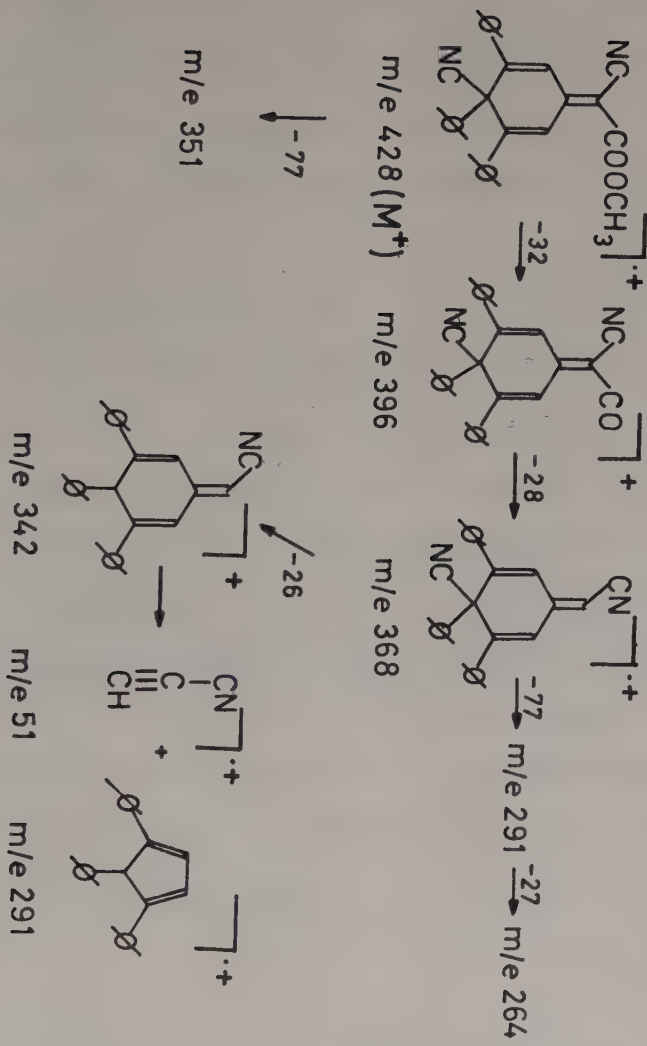
Auffallend am  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 37b (Abb. 34) ist das stark zu tiefem Feld verschobene Signal für das Proton an C-3, das offensichtlich im Anisotropiekegel der Ester-carbonylgruppe liegt. Gut erkennbar ist außerdem die W-Kopplung zu dem zweiten olefinischen Proton an C-5, das offenbar im Bereich der Phenylprotonen liegt, die wiederum

als Multiplett zwischen  $\delta = 6,9$  und  $7,4$  ppm erscheinen. Ein scharfes Singulett für die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe findet sich bei  $\delta = 3,86$  ppm.



**Abb. 35 :** IR-Spektrum von 4-Methylen-(4'-cyano-4'-methoxycarbonyl)-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-nitril (37b) in KBr

Das IR-Spektrum von 37b (Abb. 35) zeigt charakteristische Banden. Neben den weniger charakteristischen Banden für die aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  findet man bei  $2236\text{ cm}^{-1}$  eine schwache und bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  eine starke Resonanz für nicht-konjugiertes und konjugiertes Nitril. Zwei weitere starke Absorptionen treten bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  auf, die den C=C-Bindungen bzw. der Estercarbonylgruppe zugeschrieben werden müssen. Diese Daten und die Bestätigung des Molekulargewichtes durch Elementaranalyse und Massenspektrum lassen die vorgeschlagene Struktur 37 richtig erscheinen.

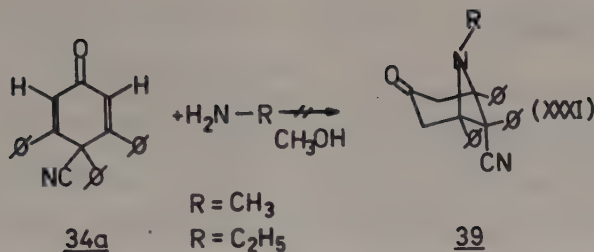


MS-Schema von 37b

Das Massenspektrum zeigt neben den wenig charakteristischen Phenyl- und HCN-Abspaltungen im wesentlichen nur einen Zerfallsweg. Dieser beginnt mit der Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  unter Bildung des Fragmentes  $m/e$  396 (rel. Int. 100 %). Dieses verliert dann das leicht abgehende  $\text{CO}$ , wodurch das Bruchstück  $m/e$  368 entsteht, welches wiederum auf zwei Wegen weiter zerfällt. Der erste Weg führt über die wenig charakteristischen Abspaltungen von  $\text{C}_6\text{H}_5$  und HCN zu den Bruchstücken  $m/e$  291 und  $m/e$  264. Auf dem zweiten Weg bildet sich ebenfalls unter HCN-Abspaltung das Fragment  $m/e$  342, das unter Bildung von Cyanoacetylen ( $m/e$  51) und einem Cyclopentadienderivat ( $m/e$  291) zerfällt.

Eine Michael-Addition, wie in Gleichung XXX formuliert, ist unter den gewählten Bedingungen nicht eingetreten, da in den Fällen wo überhaupt eine Reaktion stattfand, eine Kondensation an der Carbonylgruppe eintrat, womit die Bedingungen für eine Addition wie bei der Michael-Reaktion nicht mehr erfüllt sind.

Dies veranlaßte mich an Stelle der CH-aciden Komponente ein primäres Amin einzusetzen. Eine solche Reaktion konnten 1970 Bottini und Gal<sup>50)</sup> mit 2,6-Cycloheptadienonen und 2,7-Cyclooctadienonen zu Tropinonen und Pseudopelletierinen durchführen.



In meinem Fall bedeutet dies, daß eine Kondensation an der Carbonylgruppe wenig wahrscheinlich ist und somit eine Reaktion an der bzw. den Doppelbindungen möglich sein sollte. Allerdings konnte ich in diesem Fall keine anderen Produkte als die Ausgangsverbindungen isolieren. Wahrscheinlich ist bei den Cyclohexadienonen ein Angriff an C-2 bzw. C-6 wegen der großen Reste (Phenyle) nicht so ohne weiteres möglich. Außerdem dürfte eine Bildung des Moleküls 39 wegen des darin enthaltenen Vierringes nur sehr schwer erfolgen, wenn man die Reaktionsbedingungen nicht drastisch verändern will.

## 10. Zusammenfassung

Ausgehend von trans-trans-1,4-Pentadien-3-onen bzw. Zimtsäureestern und Phenylacetonitrilen konnten einige isomere und analoge Cyclohexanderivate dargestellt werden. Die Stereochemie dieser Verbindungen wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden und durch Bestimmung des Dipolmomentes weitestgehend geklärt.

Bei der Umsetzung der Cyclohexanderivate mit aromatischen Aldehyden entstanden Mono- und Dikondensationsprodukte. Es gelang Bildungsweise und sterische Anordnung dieser  $\alpha,\beta$ - bzw.  $\alpha,\beta-\alpha',\beta'$ -ungesättigten Ketone zu klären.

Die Reaktion des cis,cis-1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on mit Phenylacetonitril führte zu einem Produkt, das ebenfalls als Cyclohexanderivat identifiziert werden konnte.

Die Synthese von weiteren substituierten Cyclohexanderivaten erfolgte über mehrere Zwischenprodukte. Ausgehend von aromatischen Aldehyden und Ketonen verliefen die Umsetzungen über 3-Butenone zu 2,4-substituierten 1,4-Pentadien-3-onen. Andere substituierte 1,4-Pentadien-3-one konnten über 4-Pyranone gewonnen werden. Die bei der Behandlung von Pyranonen mit Alkali anfallenden Nebenprodukte wurden untersucht und deren Struktur aufgeklärt.

Bei der photochemischen Dimerisierung des 1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on entstand ein Cyclobutanderivat, dessen Stereochemie durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden konnte.

Die Umsetzung von Mesityloxid mit aromatischen Aldehyden führte zu Hexadienderivaten.

Die Reaktion von CH-aciden Komponenten mit Hexa- bzw. Pentadienonen liefert Cyclohexan- und Pyridinderivate. Der Bildungsmechanismus der Pyridinderivate wurde diskutiert.

3-Alkyl-1,2,6-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile lassen sich nicht mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Auch über ihre Enamine sind keine Monokondensationsprodukte zugänglich.

S-cis/s-cis-fixierte 1,4-Pentadienone reagieren mit Malonsäuredinitril zu 4H-Chromenderivaten. Entsprechend reagieren die Monokondensationsprodukte der Cyclohexanderivate.

Die Darstellung der s-trans/s-trans-fixierten 1,4-Pentadienone gelang durch Anlagerung von Brom und anschließende HBr-Abspaltung aus Cyclohexanderivaten. Die Reaktionen mit CH-aciden Verbindungen und mit primären Aminen wurden untersucht.



## Experimenteller Teil



### Allgemeine Bemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden im Linström-Block bestimmt und nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Gittergeräten PE 221 und PE 237 der Firma Perkin-Elmer.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern T-60 und A-60 D der Firma Varian bei  $40^\circ\text{C}$  mit TMS als inneren Standard vermessen. Die in ppm angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quadruplett, M = Multiplett. Als Lösungsmittel diente, soweit nichts anderes angegeben,  $\text{CDCl}_3$ .

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem System Varian-Mat GCMS 111 bei 70 eV. Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Autoanalyser/Hewlett-Packard in der Analytik des Instituts durchgeführt.

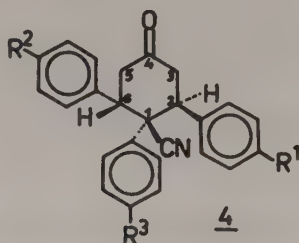
Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät CFT 20 der Firma Varian gegen TMS als inneren Standard.

Die Dipolmomente wurden mit dem Dipolmeter DM 01 der WTW bestimmt.

Bei allen im theoretischen Teil nicht diskutierten IR- und NMR-Spektren wird die Lage der Peaks im experimentellen Teil angegeben.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 1,2,6-Triaryl-4-oxo-  
cyclohexan-1-nitrile 4 und 6-Cyano-1,5,6-triphenyl-1-  
hexen-3-on (3a)

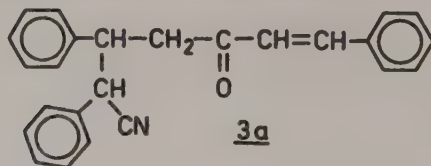
0,01 Mol 1,5-Diaryl-1,4-pentadien-3-on 1 und 0,011 Mol Phenylacetonitril bzw. 4-Nitro- oder 4-Chlorphenylacetonitril 2 werden in 50 ml Methanol mit 1 ml 10%iger Natronlauge oder 1 ml 10%iger Natriummethylat-Lösung etwa 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit ca. 50 ml Äther gewaschen, getrocknet und umkristallisiert (Methode I) <sup>5)</sup>.



6-Cyano-1,5,6-triphenyl-1-hexen-3-on (3a)

Darstellung nach Methode I lit. <sup>5)</sup>.

Schmp.: 161° C      gef.: 160-161° C (Äthanol/Eisessig)



Ansatz: 2,34 g (0,01 M) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on  
und 1,3 g (0,011 M) Phenylacetonitril

Analyse:  $C_{25}H_{21}NO$  (351,45)

Ausbeute: 2,9 g = 82 % d.Th.

$^1H$ -NMR vgl. Abb. 1, IR vgl. Abb. 2

4-Oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (4a)

$R^1 = R^2 = R^3 = H$

Darstellung nach Methode I, S. 114 lit. <sup>5)</sup> Schmp.: 191° C

Ansatz: 2,34 g (0,01 M) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on  
und 1,3 g (0,011 M) Phenylacetonitril

gef.: Schmp. 191° C (Äthanol/Natronlauge)

Analyse:  $C_{25}H_{21}NO$  (351,45)

Ausbeute: 2,98 g = 85 % d.Th.

$^1H$ -NMR vgl. Abb. 4, IR vgl. Abb. 3

2e,6a-Di-(4-methylphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-  
4-oxo-cyclohexan-1-nitril (4b)

$R^1 = R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = NO_2$

Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,62 g (0,01 M) 1,5-Di-(4-methylphenyl)-1,4-pentadien-3-on und 1,8 g (0,011 M) 4-Nitrophenylacetonitril

Schmp.: 220 - 222° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,73 g = 88 % d.Th.

Analyse:  $C_{27}H_{24}N_2O_3$  (424,5)

Ber.: 76,38 % C      5,70 % H      6,60 % N

Gef.: 75,86 % C      5,83 % H      6,33 % N

IR (KBr): 3400 w, 3080 w, 2920 w, 2235 w, 1710 s,  
1610 m, 1600 m, 1520 s, 1495 m, 1410 m, 1345 s

NMR vgl. Abb. 5

1e-(4-Chlorphenyl)-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-1-  
nitril (4c)

$R^1 = R^2 = H, \quad R^3 = Cl$

Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,34 g (0,01 M) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on  
und 1,52 g (0,011 M) 4-Chlorphenylacetonitril

Schmp.: 180 - 181° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,34 g = 83 % d.Th.

Analyse:  $C_{25}H_{20}ClNO$  (401,89)

Ber.: 77,81 % C      5,22 % H      3,62 % N      9,20 % Cl

Gef.: 77,67 % C      5,06 % H      3,61 % N      9,55 % Cl

IR (KBr): 3400 w, 3060 w, 3030 w, 2890 m, 2230 m,  
1705 s, 1650 w, 1620 w, 1600 m, 1585 m,  
1490 s, 1455 s, 1415 s, 1400 s

NMR : 2,8 - 4,1 (M, 6 H, ABX-System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,5 - 7,5 (M, 14 H,  $H_{\text{Aromat}}$ )

1e-(4-Chlorphenyl)-2e,6a-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-  
cyclohexan-1-nitril (4d)



Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,62 g (0,01 M) 1,5-Di-(4-methylphenyl)-1,4-pentadien-3-on und 1,52 g (0,011 M) 4-Chlorphenylacetonitril

Schmp.: 213 - 214° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,51 g = 85 % d.Th.

Analyse:  $C_{27}H_{24}ClNO$  (412,95)

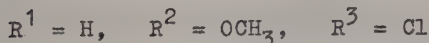
Ber.: 78,34 % C      5,84 % H      3,38 % N      8,56 % Cl

Gef.: 77,61 % C      6,02 % H      3,18 % N      7,90 % Cl

IR (KBr): 3400 w, 3065 w, 3040 w, 2900 w, 2235 m, 1710 s,  
1625 w, 1605 m, 1590 m, 1495 s, 1450 s, 1420 s,  
1400 s, 1220 s

NMR : 2,7 - 4,1 (M, 6 H, ABX-System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,4 - 7,4 (M, 12 H,  $H_{Arom.}$ ), 2,2 (S,  $CH_3$ ), 2,3 (S,  $CH_3$ )

1e-(4-Chlorphenyl)-2e-(4-methoxyphenyl)-4-oxo-6a-phenyl-  
cyclohexan-1-nitril (4e)



Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,64 g (0,01 M) 1-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,4-pentadien-3-on und 1,52 g (0,011 M) Chlorphenylacetonitril

Schmp.: 186 - 188° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,58 g = 86 % d.Th.

Analyse:  $C_{26}H_{22}ClNO_2$  (415,92)

Ber.: 75,09 % C      5,29 % H      3,46 % N      8,54 % Cl

Gef.: 74,61 % C      5,29 % H      3,24 % N      8,03 % Cl

IR (KBr): 3390 w, 3070 w, 2930 w, 2840 w, 2230 m,  
1710 s, 1600 m, 1580 m, 1490 s, 1455 s,  
1400 s

NMR: 2,7 - 4,2 (M, 6 H, ABX-System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,5 - 7,6 (M, 13 H,  $H_{Arom.}$ ), 3,7 (S,  $OCH_3$ )

2e-(4-Methoxyphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-4-oxo-6a-phenyl-  
cyclohexan-1-nitril (4f)

$R^1 = H$ ,  $R^2 = OCH_3$ ,  $R^3 = NO_2$

Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,64 g (0,01 M) 1-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-  
1,4-pentadien-3-on und 1,8 g (0,011 M) 4-Nitro-  
phenylacetonitril

Schmp.: 208 - 209° C (Äthanol/Eisessig)

Ausbeute: 3,41 g = 80 % d.Th.

Analyse:  $C_{26}H_{22}N_2O_4$  (426,48)

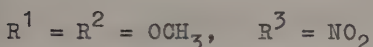
Ber.: 73,23 % C      5,16 % H      6,57 % N

Gef.: 72,77 % C      5,21 % H      6,30 % N

IR (KBr): 3395 w, 3065 w, 2925 w, 2840 w, 2235 m, 1710 s,  
1600 m, 1585 m, 1495 s, 1450 s, 1405 s

NMR: 2,8 - 4,2 (M, 6 H, ABX-System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,5 - 8,1 (M, 13 H,  $H_{Arom.}$ ), 3,7 (S,  $OCH_3$ )

2e,6a-Di-(4-methoxyphenyl)-1e-(4-nitrophenyl)-4-oxo-  
cyclohexan-1-nitril (4g)



Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,94 g (0,01 M) 1,5-Di-(4-methoxyphenyl)-1,4-pentadien-3-on und 1,8 g (0,011 M) 4-Nitrophenylacetonitril

Schmp.: 187 - 189° C (Äthanol/Eisessig)

Ausbeute: 3,56 g = 78 % d.Th.

Analyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$  (456,5)

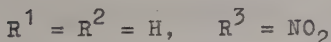
Ber.: 71,04 % C      5,30 % H      6,14 % N

Gef.: 70,43 % C      5,30 % H      5,82 % N

IR (KBr): 3400 w, 3080 w, 2930 w, 2230 m, 1715 s, 1615 m, 1600 m, 1520 s, 1500 s, 1415 m, 1340 s

NMR: 2,7 - 4,0 (M, 6 H, ABX-System von  $\text{H}_{2,3,5,6}$ ),  
6,5 - 8,1 (M, 12 H,  $\text{H}_{\text{Arom.}}$ ), 3,75 (s,  $\text{OCH}_3$ ),  
3,65 (s,  $\text{OCH}_3$ )

1e-(4-Nitrophenyl)-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-1-nitril (4h)



Darstellung Nach Methode I, S. 114

Ansatz: 2,34 g (0,01 M) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadien-3-on und 1,8 g (0,011 M) 4-Nitrophenylacetonitril

Schmp.: 212 - 213° C (Äthanol/Eisessig)

Ausbeute: 3,37 g = 85 % d.Th.

Analyse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  (396,45)

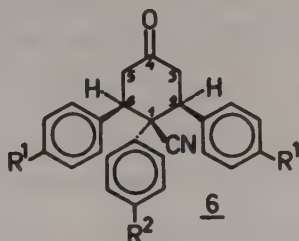
Ber.: 75,74 % C      5,08 % H      7,06 % N

Gef.: 75,11 % C      5,15 % H      6,81 % N

IR (KBr): 3390 w, 3060 w, 2940 w, 2235 m, 1705 s,  
1610 m, 1600 s, 1590 m, 1520 s, 1500 s,  
1460 m, 1415 m, 1345 s

NMR : 2,8 - 4,5 (M, 6 H, ABX-System von H<sub>2,3,5,6</sub>),  
6,6 - 8,1 (M, 14 H, H<sub>Arom.</sub>)

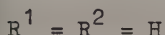
Allgemeine Darstellungsvorschrift für 1e,2e,6e-Triphenyl-  
4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (6)



0,1 Mol Zimtsäureester bzw. 4-Methylzimtsäureester werden mit 0,05 Mol Phenylacetonitril bzw. 4-Chlor- oder 4-Methylacetonitril und 3 g Natrium als Natriummethylat in 75 ml Toluol 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eisessig neutralisiert, Ligroin im Überschuß hinzugefügt, gekühlt und filtriert. Der Niederschlag wird mit Äthanol und Wasser gewaschen und anschließend umkristallisiert.

10 g dieses Esters werden in 75 ml Eisessig und 75 ml frisch destillierter Jodwasserstoffsäure etwa 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und umkristallisiert (Methode II) lit.5).

4-Oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (6a)



Darstellung nach Methode II, S. 120

Ansatz: 16,2 g (0,1 M) Zimtsäuremethylester und 5,86 g  
(0,05 M) Phenylacetonitril

Lit. 5) Schmp.: 213° C

Schmp. gef.: 212 - 213° C (Äthanol)

Ausbeute: 15,8 g = 45 % d.Th. +)

IR (KBr): 3410 w, 3060 w, 3030 w; 2970 w, 2900 w,  
2235 m, 1720 s, 1600 s, 1585 m, 1540 w,  
1495 s, 1455 s, 1445 s, 1415 s

NMR vgl. Abb. 7

1e-(4-Chlorphenyl)-4-oxo-2e,6e-diphenyl-cyclohexan-1-  
nitril (6b)



Darstellung nach Methode II, S. 120

Ansatz: 16,2 g Zimtsäuremethylester und 7,3 g (0,05 M)  
4-Chlorphenylacetonitril

Schmp.: 219 - 220° C (Äthanol)

Ausbeute: 10,2 g = 53 % d.Th. +)

Analyse: C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>ClNO (384,89)

Ber.: 77,81 % C      5,22 % H      3,62 % N      9,20 % Cl

Gef.: 77,51 % C      5,37 % H      3,57 % N      9,48 % Cl

---

+) bezogen auf Zimtsäuremethylester

IR (KBr): 3410 w, 3060 m, 3030 m, 2970 m, 2900 m,  
2235 m, 1715 s, 1600 m, 1585 m, 1495 s,  
1455 s, 1410 m, 1405 s, 1100 s, 1030 s

NMR: 2,7 - 4,0 (M, 6 H, A<sub>2</sub>B-System von H<sub>2,3,5,6</sub>),  
7,2 (s, 14 H, H<sub>Arom.</sub>)

2e,6e-Di-(4-methylphenyl)-4-oxo-1e-phenyl-cyclohexan-1-  
nitril (6c)

R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

Darstellung nach Methode II, S. 120

Ansatz: 17,7 g (0,1 M) 4-Methylzimtsäuremethylester und  
5,86 g (0,05 M) Phenylacetonitril

Schmp.: 184 - 185° C (Eisessig)

Ausbeute: 6,64 g = 35 % d.Th. +)

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO (379,51)

Ber.: 85,45 % C      6,64 % C      3,69 % C

Gef.: 86,06 % C      6,70 % C      3,68 % C

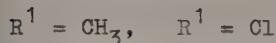
IR (KBr): 3020 w, 2910 w, 2230 w, 1720 s, 1610 w,  
1600 w, 1510 s, 1490 m, 1445 s, 1420 m

NMR vgl. Abb. 6

---

+) bezogen auf Zimtsäuremethylester

1e-(4-Chlorphenyl)-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-  
cyclohexan-1-nitril (6d)



Darstellung nach Methode II, S. 120

Ansatz: 17,7 g (0,1 M) 4-Methylzimtsäuremethylester und  
7,3 g (0,05 M) 4-Chlorphenylacetonitril

Schmp.: 200 - 201° C (Eisessig)

Ausbeute: 8,07 g = 39 % d.Th. +)

Analyse:  $C_{27}H_{24}ClNO$  (413,95)

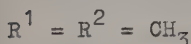
Ber.: 78,34 % C      5,84 % H      3,38 % N      8,56 % Cl

Gef.: 78,65 % C      6,12 % H      3,37 % N      8,48 % Cl

IR (KBr): 3400 w, 3020 w, 2020 w, 2230 m, 1715 s, 1610 m,  
1595 m, 1510 s, 1490 m, 1445 m, 1420 m

NMR: 2,6 - 3,9 (M, 6 H,  $A_2B$ -System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,8 - 7,2 (M, 12 H,  $H_{Arom.}$ ), 2,2 (S, 6 H,  $CH_3$ )

1e,2e,6e-Tri-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (6e)



Darstellung nach Methode II, S. 120

Ansatz: 17,7 g (0,1 M) 4-Methylzimtsäuremethylester und  
6,56 g (0,05 M) 4-Methylphenylacetonitril

Schmp.: 235 - 236° C (Eisessig)

Ausbeute: 7,87 g = 40 % d.Th. +)

---

+) bezogen auf Zimtsäuremethylester

Analyse:  $C_{28}H_{27}NO$  (393,53)

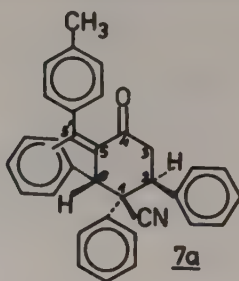
Ber.: 85,46 % C      6,92 % H      3,56 % N

Gef.: 85,21 % C      6,88 % H      3,39 % N

IR (KBr) 3410 w, 3020 w, 2920 w, 2240 m, 1720 s, 1615 m,  
1600 m, 1545 m, 1505 s, 1450 s, 1410 m

NMR: 2,55 - 3,8 (M, 6 H,  $A_2B$ -System von  $H_{2,3,5,6}$ ),  
6,6 - 7,1 (M, 12 H,  $H_{Arom.}$ ), 2,2 (S, 9 H,  $CH_3$ )

5Z-(4-Methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-  
cyclohexan-1-nitril (7a)



Darstellung: 3,5 g (0,01 M) 4-Oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril 4a und 1,2 g (0,01 M) 4-Methylbenzaldehyd werden in 100 ml Methanol mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge versetzt und bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln 1-2 Wochen stehengelassen. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 224 - 226° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,0 g = 45 % d.Th.

Analyse:  $C_{33}H_{27}NO$  (453,6)

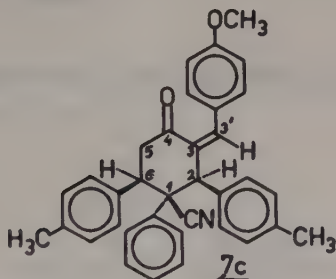
Ber.: 87,34 % C      5,99 % H      3,08 % N

Gef.: 87,05 % C      6,03 % H      3,04 % N

IR (KBr): 3350 w, 3060 m, 3020 m, 2910 m, 2220 m,  
1690 s, 1620 s, 1600 s, 1580 m, 1500 s,  
1450 s, 1445 s, 1410 m

NMR vgl. Abb. 12

3Z-(4-Methoxyphenyl)-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-1-phenyl-cyclohexan-1-nitril (7c)



Darstellung: In eine Suspension von 3,8 g (0,01 M) 6c und 1,23 g (0,009 M) 4-Methoxybenzaldehyd in 20 ml absolutem Äthanol wird unter Eiskühlung ca. 1 Stunde trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach ca. 20 Minuten lösen sich die Ausgangssubstanzen auf und nach weiteren 10 Minuten bildet sich ein Bodensatz aus farblosen Kristallen. Nach dem Einleiten wird das Äthanol abgesaugt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp.: 218 - 220° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,55 g = 57 % d.Th.

Analyse: C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> (497,64)

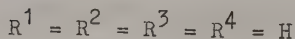
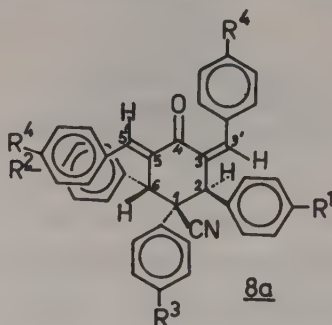
Ber.: 84,47 % C      6,27 % H      2,18 % N

Gef.: 84,24 % C      6,36 % H      2,65 % N

IR (KBr): 3040 w, 3020 m, 3000 m, 2980 m, 2910 m,  
2850 w, 2830 m, 2220 w, 1675 s, 1600 s,  
1580 s, 1560 s, 1510 s, 1445 m

NMR: 2,7 - 4,0 (M, 3 H, A<sub>2</sub>B-System von H<sub>5,6</sub>),  
7,65 (D, 1 H, J = 2 Hz, H<sub>3</sub>), 5,0 (D, 1 H, J = 2 Hz,  
H<sub>2</sub>), 3,75 (S, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2,2 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
2,25 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6,6 - 7,4 (M, 17 H, H<sub>Arom.</sub>)

3'Z,5'E-Dibenzyliden-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-  
1-nitril (8a)



Darstellung: 3,5 g (0,01 M) 4-Oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril 4a und 2,65 g (0,025 M) Benzaldehyd werden in 100 ml Methanol mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge versetzt und bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umschütteln 2 Wochen stehen gelassen. Die gebildeten gelben Kristalle werden abfiltriert und umkristallisiert lit. 5).

Schmp.: lit. 5): 195° C

Schmp. gef. 195 - 196° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,0 g = 76 % d.Th.

IR (KBr): 3060 w, 3030 w, 2900 w, 2240 m, 1670 s,  
1610 s, 1590 s, 1570 s, 1490 s, 1455 s,  
1445 s

NMR: 4,55 (s, 1 H, H<sub>6</sub>), 5,05 (d, J = 2 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>),  
6,8 - 7,4 (m, 25 H, H<sub>Arom.</sub>), 8,1 (d, J = 2 Hz,  
1 H, H<sub>3</sub>), 8,35 (s, 1 H, H<sub>5</sub>)

3'Z,5'Z-Di-(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-  
cyclohexan-1-nitril (8b)

$R^1 = R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = CH_3$

Darstellung analog 8a

Ansatz: 3,5 g (0,01 M) 4a und 3,0 g (0,025 M) 4-Methyl-  
benzaldehyd

Schmp.: 191 - 192° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,9 g = 52 % d.Th.

Analyse: C<sub>41</sub>H<sub>33</sub>NO (555,72)

Ber.: 88,62 % C      5,98 % H      2,52 % N

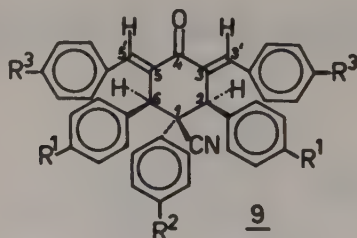
Gef.: 88,71 % C      5,97 % H      2,39 % N

IR (KBr): 3080 w, 3050 m, 3020 m, 2910 m, 2850 w, 2220 w,  
1670 s, 1600 s, 1505 s, 1490 m, 1445 s, 1410 w

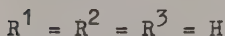
NMR vgl. Abb. 13

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 3'E,5'E-Diarylidene-1e,2e,6e-triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitrile (9)

In eine Suspension von 0,01 Mol 1e,2e,6e-Triaryl-4-oxo-cyclohexan-1-nitril 6 und 0,025 Mol aromatischem Aldehyd in 20 ml absolutem Äthanol wird unter Eiskühlung ca. 1 Stunde trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach etwa 20 Minuten lösen sich die Ausgangsprodukte auf. Nach weiteren 20 Minuten bilden sich gelbe Kristalle. Nach 1 Stunde wird das Lösungsmittel abgesaugt. Der Rückstand wird umkristallisiert (Methode III lit. 5)).



3'E,5'E-Dibenzyliden-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (9a)



Darstellung nach Methode III, S. 128

Ansatz: 3,5 g (0,01 M) 6a und 2,65 g (0,025 M) Benzaldehyd  
Lit. 5) Schmp.: 242° C

Schmp. gef.: 242 - 244° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,1 g = 78 % d.Th.

IR (KBr): 3050 w, 3020 m, 2920 m, 2225 w, 1670 s, 1590 s,  
1570 m, 1500 s, 1490 s, 1440 s

NMR : 5,18 (D, J = 2,5 Hz, 2 H, H<sub>2,6</sub>), 6,5 - 7,5 (M, 25 H,  
H<sub>Arom.</sub>), 7,98 (D, J = 2,5 Hz, 2 H, H<sub>3',5'</sub>)

3'E,5'E-Di(4-methylbenzyliden)-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-  
cyclohexan-1-nitril (9b)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>

Darstellung nach Methode III, S. 128

Ansatz: 3,5 g (0,01 M) 6a und 3,0 g (0,025 M) 4-Methyl-  
benzaldehyd

Schmp.: 235 - 237° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,37 g = 82 % d.Th.

Analyse: C<sub>41</sub>H<sub>33</sub>NO (555,72)

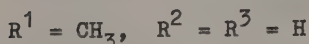
Ber.: 88,62 % C - 5,98 % H 2,52 % N

Gef.: 88,27 % C 6,01 % H 2,58 % N

IR (KBr): 3060 m, 3030 m, 2910 m, 2840 w, 2230 w,  
1670 s, 1595 s, 1575 s, 1505 s, 1485 s,  
1450 s, 1400 m

NMR vgl. Abb. 15

3'E,5'E-Dibenzyliden-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-1e-phenyl-cyclohexan-1-nitril (9c)



Darstellung nach Methode III, S. 128

Ansatz: 3,8 g (0,01 M) 6c und 2,65 g (0,025 M) Benzaldehyd

Schmp.: 223 - 224° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,7 g = 85 % d.Th.

Analyse:  $C_{41}H_{33}NO$  (555,72)

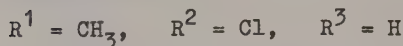
Ber.: 88,62 % C      5,98 % H      2,52 % N

Gef.: 88,10 % C      5,70 % H      2,45 % N

IR (KBr): 3050 m, 3020 m, 2920 m, 2850 w, 2225 w,  
1670 s, 1595 s, 1570 s, 1510 s, 1490 s,  
1445 s

NMR: 2,0 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2,2 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 5,0 (d,  
 $J = 2$  Hz, 2 H,  $H_{2,6}$ ), 6,6 - 7,5 (m, 23 H,  $H_{Arom.}$ ),  
7,9 (d,  $J = 2$  Hz,  $H_{3,5}$ )

3'E,5'E-Dibenzyliden-1e-(4-chlorphenyl)-2e,6e-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-nitril (9d)



Darstellung nach Methode III, S. 128

Ansatz: 4,3 g (0,01 M) 6d und 2,65 g (0,025 M) Benzaldehyd

Schmp.: 190 - 191° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,95 g = 84 % d.Th.

Analyse:  $C_{41}H_{32}ClNO$  (590,17)

Ber.: 83,44 % C      5,46 % H      2,37 % N      6,00 % Cl

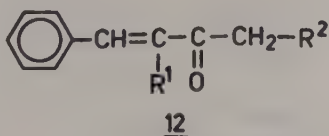
Gef.: 83,79 % C      5,58 % H      2,29 % N      6,37 % Cl

IR (KBr): 3050 m, 3020 m, 2915 m, 2850 w, 2225 w,  
1670 s, 1590 s, 1570 m, 1510 m, 1490 s,  
1440 s, 1400 m

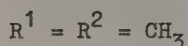
NMR: 2,0 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,2 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5,0 (D,  
J = 2 Hz, 2 H, H<sub>2,6</sub>), 6,6 - 7,5 (M, 22 H, H<sub>Arom.</sub>)

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 2,4-Dialkyl-1-aryl-  
1-buten-3-one (12)

In eine Mischung von 0,25 Mol aromatischem Aldehyd und 0,5 Mol des entsprechenden Ketons 11 leitet man unter Eiskühlung trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Nach 10-16 Stunden Stehen und Erwärmen auf Raumtemperatur versetzt man mit Wasser, neutralisiert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur vom Dichlormethan befreit. Der Rückstand wird destilliert (Methode IV) <sup>24,25</sup>).



2-Methyl-1-phenyl-1-penten-3-on (12a)



Darstellung nach Methode IV, S. 131

Ansatz: 43,0 g (0,5 M) 3-Pentanon und 26,5 g (0,25 M)

Benzaldehyd

Schmp.: 20 - 21° C (Äthanol)

Ausbeute: 19,6 g = 45 % d.Th.

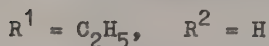
Analyse:  $C_{12}H_{14}O$  (174,24)

Ber.: 82,72 % C            6,92 % H

Gef.: 83,11 % C            6,96 % H

NMR: 1,1 (T, J = 7 Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 2,0 (D, J = 2 Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 2,75 (Q, J = 7 Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 7,35 (S, 5 H,  $H_{Arom.}$ ), 7,42 (S breit, 1 H, =CH)

2-Äthyl-1-phenyl-1-buten-3-on (12b)



Darstellung nach Methode IV, S. 131

Ansatz: 43,0 g (0,5 M) 2-Pentanon und 26,5 g (0,25 M) Benzaldehyd

Kp<sub>10</sub>: 133 - 135° C

Ausbeute: 17,4 g = 40 % d.Th.

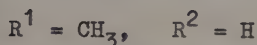
Analyse:  $C_{12}H_{14}O$  (174,24)

Ber.: 82,72 % C            8,10 % H

Gef.: 82,54 % C            7,87 % H

NMR: 1,02 (T, J = 7 Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 2,4 (S, 3 H,  $CH_3$ ), 2,45 (Q, J = 7 Hz, 2 H,  $CH_2$ ), 7,35 (S, 5 H,  $H_{Arom.}$ ), 7,4 (S breit, 1 H, =CH)

2-Methyl-1-phenyl-1-buten-3-on (12c)



Darstellung nach Methode IV, S. 131

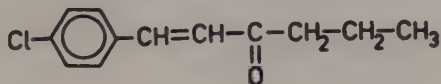
Ansatz: 36,0 g (0,5 M) Butanon und 26,5 g (0,25 M) Benzaldehyd

Kp<sub>0,01</sub>: 77 - 78° C lit.<sup>23)</sup>

Ausbeute: 20,8 g = 52 % d.Th.

NMR: 2,05 (D, J = 2 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,42 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
7,4 (S, 5 H, H<sub>Arom.</sub>), 7,48 (S breit, 1 H, =CH)

1-(4-Chlorphenyl)-1-hexen-3-on (12d)



12d

8,6 g (0,1 M) 2-Pentanon und 16,8 g (0,12 M) 4-Chlorbenzaldehyd werden in 100 ml Methanol mit 5 ml 15%iger Kalilauge versetzt und ca. 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Danach wird mit Eisessig angesäuert und mit Wasser verdünnt.

Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp.: 53° C (Äthanol)

Ausbeute: 7,3 g = 35 % d.Th.

Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>OCl (208,68)

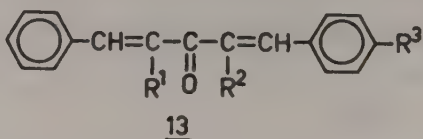
Ber.: 69,06 % C                  6,28 % H                  16,98 % Cl

Gef.: 69,34 % C                  6,18 % H                  16,68 % Cl

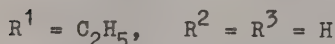
NMR: 1,0 (T, J = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,7 (M, 2 H, CH<sub>2</sub>),  
2,65 (T, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7,1 (Zentrum AB-System  
von H<sub>1,2</sub>), 7,2 - 7,6 (M, 4 H, H<sub>Arom.</sub>)

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 2-Alkyl-1,5-diaryl-  
1,4-pentadien-3-one 13 aus 12

0,1 Mol des Butenons 12 und 0,1 Mol aromatischer Aldehyd werden in 100 ml Methanol mit 5 ml 15%iger Kalilauge versetzt und 8-12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt. Fest anfallende Produkte werden abgetrennt und umkristallisiert. Flüssige Produkte werden nach mehrmaliger Extraktion mit Dichlormethan, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernung des Dichlormethans im Vakuum destilliert (Methode V).



2-Äthyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on (13a)



Darstellung nach Methode V, S. 134

Ansatz: 17,4 g (0,1 M) 12b und 10,6 g (0,1 M) Benzaldehyd

Kp<sub>0,01</sub>: 125 - 130° C

Ausbeute: 10,0 g = 38 % d.Th.

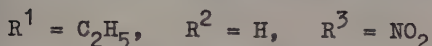
Analyse:  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$  (263,36)

Ber.: 86,99 % C            6,92 % H

Gef.: 86,91 % C            6,96 % H

NMR: 1,1 (T, J = 7 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2,6 (Q, J = 7 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 7,1 - 7,8 (M, 13 H,  $\text{H}_{\text{Arom.}}$  u.  $\text{H}_{\text{vinyl}}$ )

2-Äthyl-5-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-1,4-pentadien-3-on (13b)



Darstellung nach Methode V, S. 134

Ansatz: 17,4 g (0,1 M) 12b und 15,1 g (0,1 M) 4-Nitrobenzaldehyd

Schmp.: 139 - 140° C (Eisessig)

Ausbeute: 19,0 g = 62 % d.Th.

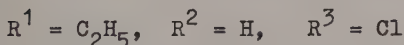
Analyse:  $C_{19}H_{17}NO_3$  (307,35)

Ber.: 74,25 % C            5,77 % H            4,55 % N

Gef.: 74,05 % C            5,60 % H            4,39 % N

NMR: 1,2 (T, J = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,68 (Q, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7,4 - 8,4 (M, 12 H, H<sub>Arom.</sub> u. H<sub>vinyl</sub>)

2-Äthyl-5-(4-chlorphenyl)-1-phenyl-1,4-pentadien-3-on (13c)



Darstellung nach Methode V, S. 134

Ansatz: 17,4 g (0,1 M) 12b und 14,0 g (0,1 M) 4-Chlorbenzaldehyd

Schmp.: 70 - 71° C (Eisessig)

Ausbeute: 17,2 g = 58 % d.Th.

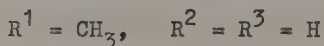
Analyse:  $C_{19}H_{17}ClO$  (296,79)

Ber.: 76,89 % C            5,77 % H            11,94 % Cl

Gef.: 76,67 % C            5,77 % H            11,85 % Cl

NMR: 1,1 (T, J = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,62 (Q, J = 7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7,0 - 7,7 (M, 12 H, H<sub>Arom.</sub> u. H<sub>vinyl</sub>)

2-Methyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on (13d)



Darstellung nach Methode V, S. 134

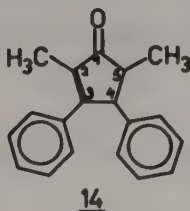
Ansatz: 16,0 g (0,1 M) 12c und 10,6 g (0,1 M) Benzaldehyd

Kp<sub>0,1</sub>: 176 - 178° C lit.<sup>23)</sup>

Ausbeute: 11,4 g = 46 % d.Th.

NMR: 2,2 (D, J = 2 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7,1 (Zentrum AB-System von H<sub>4,5</sub>), 6,8 (Q, J = 2 Hz, 1 H, H<sub>1</sub>)

2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2-cyclopenten-1-on (14)



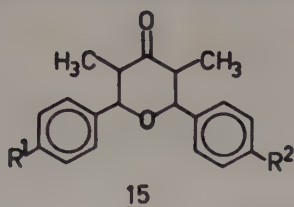
Darstellung: Unter Eiskühlung wird in eine Mischung von 17,4 g (0,1 M) 12a und 10,6 g (0,1 M) Benzaldehyd in 100 ml Methanol bis zur intensiven Rotfärbung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach 24 Stunden stehen im Kühlschrank, verdünnen mit Methanol und nochmaligem 24stündigem Stehen im Kühlschrank wird der gebildete Niederschlag - 15a - abgesaugt. Das Filtrat wird auf das halbe Volumen eingeeengt und nochmals 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei kristallisiert 14 aus.

Schmp. lit.<sup>29)</sup> 121-122° C, gef.: 120-122° C (Äthanol)

Ausbeute: 11,8 g = 45 % d.Th.

NMR vgl. Abb.18

3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-tetrahydro-4-pyranon (15a)



$R^1 = R^2 = H$

Darstellung analog 14

Schmp.: lit. <sup>29)</sup> 113-114° C, gef.: 111-113° C

Ausbeute: 12,9 g = 46 % d.Th.

IR (KBr): 3050 w, 3030 w, 2975 m, 2960 m, 2920 m,  
2860 m, 1710 s, 1600 w, 1480 w, 1450 s,  
1150 s, 1080 s, 1060 s

NMR vgl. Abb. 19

2-(4-Chlorphenyl)-3,5-dimethyl-6-phenyl-tetrahydro-4-  
pyranon (15b)

$R^1 = H, R^2 = Cl$

Darstellung analog 14

Ansatz: 17,4 g (0,1 M) 12a und 14,0 g (0,1 M) 4-Chlor-  
benzaldehyd

Schmp.: 139 - 140° C (Eisessig)

Ausbeute: 20,5 g = 65 % d.Th.

Analyse:  $C_{19}H_{19}ClO_2$  (314,8)

Ber.: 72,49 % C      6,08 % H      11,26 % Cl

Gef.: 71,86 % C      5,98 % H      11,32 % Cl

IR (KBr): 3080 w, 3050 w, 3030 w, 2980 m, 2960 m,  
2920 m, 2860 m, 1705 s, 1599 m, 1490 s,  
1450 s, 1150 s, 1080 s, 1065 s

NMR: 0,85 (D, J = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2,82 (M, 2 H,  
H<sub>3,5</sub>), 4,32 (D, J = 11 Hz, 2 H, H<sub>2,6</sub>),  
7,33 (M, 9 H, H<sub>Arom.</sub>)

3,5-Dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-6-phenyl-tetrahydro-4-  
pyranon (15c)

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>

Darstellung analog 14

Ansatz: 17,4 g (0,1 M) 12a und 15,1 g (0,1 M) 4-Nitro-  
benzaldehyd

Schmp.: 138 - 139° C (Äthanol)

Ausbeute: 20,2 g = 62 % d.Th.

Analyse: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (325,4)

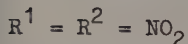
Ber.: 70,14 % C      5,89 % H      4,30 % N

Gef.: 70,08 % C      5,79 % H      4,30 % N

IR (KBr): 3080 w, 3050 w, 3020 w, 2985 w, 2965 w,  
2930 w, 2850 w, 1705 s, 1610 m, 1600 m,  
1520 s, 1490 m, 1450 m, 1340 s, 1150 s,  
1075 m, 1040 m

NMR: 0,88 (D, J = 7 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3,0 (M, 2 H, H<sub>3,5</sub>),  
4,45 (M, 2 H, H<sub>2,6</sub>), 7,43 (M, 5 H, H<sub>Arom.</sub>),  
8,0 (Zentrum AB-System, 4 H, H<sub>Arom.</sub>)

3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-nitrophenyl)-tetrahydro-4-pyranon (15d)



Darstellung analog 12a

Ansatz: 8,6 g (0,1 M) 3-Pentanon und 30,2 g (0,2 M)  
4-Nitrobenzaldehyd

Schmp.: 203 - 205° C (Eisessig)

Ausbeute: 30,7 g = 83 % d.Th.

Analyse:  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  (370,4)

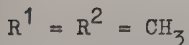
Ber.: 61,62 % C      4,90 % H      7,56 % N

Gef.: 61,59 % C      4,82 % H      7,45 % N

IR (KBr): 3100 m, 3070 m, 2975 m, 2925 m, 2860 m,  
1710 s, 1610 s, 1600 s, 1520 s, 1490 s,  
1450 s, 1340 s, 1145 s, 1105 s, 1105 s,  
1070 s, 1030 s,

NMR: 0,98 (D, J = 7 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2,97 (M, 2 H,  
 $\text{H}_{3,5}$ ), 4,57 (D, J = 10 Hz, 2 H,  $\text{H}_{2,6}$ ),  
8,0 (Zentrum AB-System, 8 H,  $\text{H}_{\text{Arom.}}$ )

3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-tetrahydro-4-pyranon (15e)



Darstellung analog 12a

Ansatz: 8,6 g (0,1 M) 3-Pentanon und 24,0 g (0,2 M)  
4-Methylbenzaldehyd

Schmp.: 146 - 147° C (Äthanol)

Ausbeute: 12,9 g = 42 % d.Th.

Analyse:  $C_{21}H_{24}O_2$  (308,4)

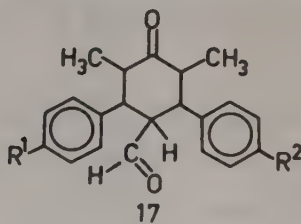
Ber.: 81,78 % C 7,84 % H

Gef.: 81,51 % C 7,77 % H

IR (KBr): 3060 w, 3040 w, 3020 w, 2980 m, 2960 m,  
2930 m, 2870 m, 1705 s, 1620 w, 1520 m,  
1455 m, 1160 s, 1080 s, 1030 s

NMR: 0,87 (D, J = 6 Hz, 6 H,  $CH_3$ ), 2,3 (S, 6 H,  $CH_3$ ),  
2,85 (M, 2 H,  $H_{3,5}$ ), 4,27 (D, J = 10 Hz, 2 H,  
 $H_{2,6}$ ), 7,25 (M, 8 H,  $H_{Arom.}$ )

3,5-Dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-carbaldehyd (17a)



$R^1 = R^2 = H$

Darstellung entsprechend den Angaben in lit. <sup>29)</sup>

Ansatz: 28,1 g (0,1 M) 15a mit KOH in absolutem Äthanol

Schmp.: lit. <sup>29)</sup> 267-268° C, gef.: 268-269° C

Ausbeute: 3,0 g = 10 % d.Th.

Analyse:  $C_{21}H_{22}O_2$  (306,4)

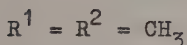
Ber.: 82,32 % C 7,24 % H

Gef.: 82,36 % C 7,24 % H

IR (KBr): 3400 w, 3060 m, 3030 m, 2980 m, 2960 m,  
2920 m, 2860 m, 2720 m, 1715 s, 1705 s,  
1600 m, 1495 s, 1450 s, 1370 s, 750 s, 695 s

NMR: 0,83 (M, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3,0 (M, 5 H, H<sub>1,2,3,5,6</sub>),  
7,37 (M, 10 H, H<sub>Arom.</sub>), 9,18 (D, J = 3 Hz,  
1 H, O=CH-)

3,5-Dimethyl-2,6-di-(4-methylphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1-  
carbaldehyd (17b)



Ansatz: 30,8 g (0,1 M) 15e mit KOH in absolutem Äthanol

Darstellung analog 17a, jedoch als einziges Produkt

Schmp.: 269 - 270° C (Äthanol)

Ausbeute: 11,7 g = 35 % d.Th.

Analyse: C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (334,5)

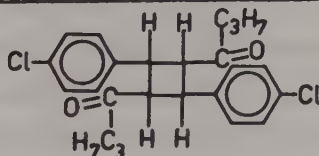
Ber.: 82,60 % C 7,84 % H

Gef.: 82,69 % C 7,75 % H

IR (KBr) vgl. Abb. 20

NMR vgl. Abb. 21

1,3-Dibutyro-2,4-di-(4-chlorphenyl)-cyclobutan (18)



18

Darstellung: 10 g (0,05 M) 12d läßt man ca. 12 Monate  
in einem verschlossenem Gefäß bei Raumtemperatur am Licht

liegen. Die gelben Kristalle werden sehr langsam etwas heller. Nach 12 Monaten kristallisiert man aus Äthanol um. Die entstandene Substanz besteht aus farblosen Kristallnadeln.

Schmp.: 163 - 164° C (Äthanol)

Ausbeute: 1,1 g = 10,5 % d.Th.

Analyse: C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (417,38)

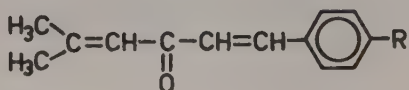
Ber.: 69,06 % C            6,28 % H            16,99 % Cl

Gef.: 69,46 % C            6,24 % H            16,62 % Cl

IR (KBr): 3380 w, 3030 w, 2950 s, 2920 s, 2865 s,  
1698 m, 1595 w, 1570 w, 1490 s, 1460 s,  
1410 m, 1398 s, 1380 s, 1090 s, 1010 s

NMR vgl. Abb. 22

5-Methyl-1-phenyl-1,4-hexadien-3-on (19a)



19

R = H

Darstellung: In eine Mischung von 9,7 g (0,1 M) Mesityloxid und 10,6 g (0,1 M) Benzaldehyd wird unter Eiskühlung und ständigem Rühren bis zur Sättigung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach 24stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt, mit NaCO<sub>3</sub> neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingengt und an-

schließlich destilliert <sup>24,25)</sup>. Eine andere Darstellungsmethode geht im alkalischen Milieu nach einer Vorschrift aus dem Organicum <sup>39)</sup>.

Kp<sub>O,01</sub>: 103 - 107° C

Ausbeute: 4,65 g = 25 % d.Th.

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O (186,25)

Ber.: 83,84 % C            5,97 % H

Gef.: 83,61 % C            6,07 % H

IR (Film): 3090 w, 3035 w, 2975 w, 2915 w, 1675 s,  
1650 m, 1632 s, 1600 s, 1565 m, 1500 m,  
1450 m, 1400 m, 1090 s, 1010 s

NMR: 1,9 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,2 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6,25 (m, 1 H, H<sub>4</sub>), 7,06 (Zentrum AB-System, 2 H, H<sub>1,2</sub>), 7,1 - 7,5 (m, 5 H, H<sub>Arom.</sub>)

1-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-1,4-hexadien-3-on (19b)

R = Cl

Darstellung wie 19a

Ansatz: 9,7 g (0,1 M) Mesityloxid und 14,0 g (0,1 M)  
4-Chlorbenzaldehyd

Kp<sub>O,1</sub>: 132 - 135° C

Ausbeute: 4,85 g = 22 % d.Th.

Analyse: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ClO (220,69)

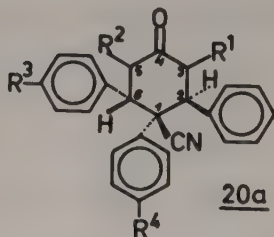
Ber.: 70,75 % C            5,93 % H            16,06 %

Gef.: 70,43 % C            5,78 % H            15,90 %

IR (Film): 3090 w, 3030 w, 2980 w, 2960 w, 2910 m,  
1675 s, 1650 m, 1630 s, 1595 s, 1570 m,  
1493 s, 1440 m, 1408 s, 1088 s, 1010 s

NMR: 1,95 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,2 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6,25 (M,  
1 H, H<sub>4</sub>), 7,05 (Zentrum AB-System, 2 H, H<sub>1,2</sub>),  
7,35 (M, 4 H, H<sub>Arom.</sub>)

3-Äthyl-1-(4-chlorphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2-phenyl-  
cyclohexan-1-nitril (20a)



R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> = Cl

Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 3,1 g (0,01 M) 13b und 1,5 g (0,01 M) 4-Chlor-  
phenylacetonitril

Schmp.: 198 - 199° C (Eisessig)

Ausbeute: 3,4 g = 73 % d.Th.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl (458,94)

|       |           |          |          |           |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|
| Ber.: | 70,66 % C | 5,05 % H | 6,10 % N | 7,72 % Cl |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|

|       |           |          |          |           |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|
| Gef.: | 70,69 % C | 5,04 % H | 6,17 % N | 7,51 % Cl |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|

IR (KBr): 3400 w, 3110 w, 3080 w, 3060 w, 3020 w,  
2960 m, 2930 m, 2860 m, 2205 w, 1710 s,  
1608 m, 1596 m, 1518 s, 1490 s, 1450 m,  
1343 s

NMR: 0,7 - 1,4 (M, 4 H), 1,6 - 2,3 (M, 1 H), 2,75 - 4,3  
(M, 5 H), 6,2 - 8,2 (M, 13 H,  $H_{\text{Arom.}}$ )

3-Äthyl-6-(4-chlorphenyl)-4-oxo-1,2-diphenyl-cyclohexan-1-  
nitril (20b)

$R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ,  $R^3 = Cl$

Darstellung nach Methode I, S. 114

Ansatz: 3,0 g (0,01 M) 13c und 1,2 g (0,01 M) Phenyl-  
acetonitril

Schmp.: 205 - 207° C (Eisessig)

Ausbeute: 3,35 g = 81 % d.Th.

Analyse:  $C_{27}H_{24}NOCl$  (413,95)

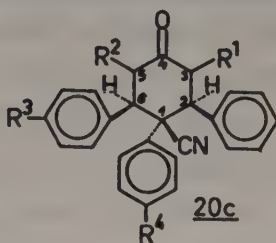
Ber.: 78,34 % C - 5,84 % H 3,38 % N 8,56 % Cl

Gef.: 78,51 % C 5,78 % H 3,34 % N 8,47 % Cl

IR (KBr): 3380 w, 3090 w, 3050 m, 3020 m, 2960 m,  
2920 m, 2900 m, 2860 m, 2835 m, 2220 m,  
1700 s, 1600 m, 1583 m, 1490 s, 1450 s,  
1415 s

NMR: 0,7 - 1,4 (M, 4 H), 1,6 - 2,2 (M, 1 H),  
2,7 - 4,3 (M, 5 H), 6,3 - 7,5 (M, 14 H,  $H_{\text{Arom.}}$ )

3-Methyl-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (20c)



$R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$

Darstellung: 2,5 g (0,01 M) 13d und 1,2 g (0,01 M) Phenyl-acetonitril werden in 50 ml Methanol mit 0,1 g Natrium als Natriummethylat versetzt. Die Mischung wird 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen farblosen Kristalle abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 220 - 222° C (Eisessig)

Ausbeute: 2,9 g = 79 % d.Th.

Analyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}$  (365,48)

Ber.: 85,45 % C      6,34 % H      3,83 % N

Gef.: 85,52 % C      6,39 % H      3,74 % N

IR (KBr): 3380 w, 3080 w, 3060 m, 2980 m, 2970 m  
2930 m, 2860 m, 1705 s, 1600 m, 1585 m,  
1493 s, 1448 s, 1420 s, 1325 s,

NMR vgl. Abb. 25

1e-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2e,6e-diphenyl-cyclohexan-1-nitril (20d)

$R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = Cl$

Darstellung wie 20c

Ansatz: 2,5 g (0,01 M) 13d und 1,5 g (0,01 M) 4-Chlor-phenylacetonitril

Schmp.: 243 - 245° C (Eisessig)

Ausbeute: 3,1 g = 78 % d.Th.

Analyse:  $C_{26}H_{22}ClNO$  (399,92)

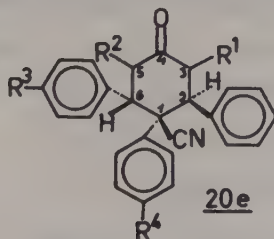
Ber.: 78,09 % C      5,54 % H      3,50 % N      8,86 % Cl

Gef.: 78,08 % C      5,59 % H      3,51 % N      8,56 % Cl

IR (KBr): 3395 w, 3080 w, 3050 m, 3030 m, 2980 m,  
2960 m, 2910 m, 2860 m, 2300 m, 1705 s,  
1600 m, 1580 m, 1490 s, 1450 s, 1425 m,  
1405 s

NMR: 0,95 (D,  $J = 5$  Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 2,8 - 3,8 (M, 5 H,  $H_{2,3,5,6}$ ), 7,1 (S, 14 H,  $H_{Arom.}$ )

3-Methyl-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (20e)



$R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = H$

Darstellung: 2,5 g (0,01 M) 13d und 1,2 g (0,01 M) Phenyl-

acetonitril werden in 50 ml Methanol mit 0,5 g Natrium als Natriummethylat versetzt. Die Mischung wird 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 168 - 169° C (Eisessig)

Ausbeute: 2,78 = 76 % d.Th.

Analyse:  $C_{26}H_{23}NO$  (365,48)

Ber.: 85,45 % C      6,34 % H      3,83 % N

Gef.: 85,44 % C      6,41 % H      3,81 % N

IR (KBr): 3380 w, 3080 w, 3050 m, 3085 m, 2980 m,  
2960 m, 2920 m, 2860 m, 2200 m, 1705 s,  
1600 m, 1580 m, 1490 s, 1450 s, 1415 m

NMR vgl. Abb. 24

1e-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2e,6a-diphenyl-cyclohexan-  
1-nitril (20f)

$R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ,  $R^4 = Cl$

Darstellung wie 20e

Ansatz: 2,5 g (0,01 M) 13d und 1,5 g (0,01 M) 4-Chlor-  
phenylacetonitril

Schmp.: 174 - 175° C (Eisessig)

Ausbeute: 3,4 g = 84 % d.Th.

Analyse:  $C_{26}H_{22}ClNO$  (399,92)

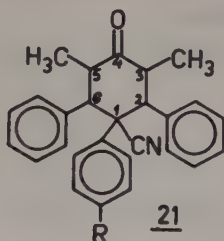
Ber.: 78,09 % C      5,54 % H      3,50 % N      8,86 % Cl

Gef.: 77,91 % C      5,55 % H      3,37 % N      8,57 % Cl

IR (KBr): 3390 w, 3095 w, 3050 m, 3025 m, 2980 m,  
2955 m, 2920 m, 2860 m, 2200 m, 1710 s,  
1600 m, 1573 m, 1490 s, 1445 s, 1415 m

NMR: 1,0 (D, J = 5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,8 - 4,2 (M, 5 H,  
H<sub>2,3,5,6</sub>), 6,4 - 7,5 (M, 14 H, H<sub>Arom.</sub>)

3,5-Dimethyl-4-oxo-1,2,6-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (21a)



R = H

Darstellung wie 20e, jedoch 10 Stunden am Rückfluß kochen

Ansatz: 2,6 g (0,01 M) 2,4-Dimethyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on 16 und 1,2 g (0,01 M) Phenyl-acetonitril

Schmp.: 252 - 254° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,3 g = 61 % d.Th.

Analyse: C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO (379,51)

Ber.: 85,45 % C      6,64 % H      3,69 % N

Gef.: 84,87 % C      6,67 % H      3,70 % N

IR (KBr): 3410 w, 3100 m, 3070 m, 3035 m, 3000 m,  
2980 m, 2940 m, 2900 w, 2880 m, 2240 m,  
1715 s, 1610 m, 1590 w, 1500 s, 1460 s,  
1455 s

NMR vgl. Abb. 26

1-(4-Methoxyphenyl)-3,5-dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-  
cyclohexan-1-nitril (21b)

R = OCH<sub>3</sub>

Darstellung wie 21a

Ansatz: 2,6 g (0,01 M) 16 und 1,47 g (0,01 M) 4-Methoxy-  
phenylacetonitril

Schmp.: 307 - 309° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,4 g = 59 % d.Th.

Analyse: C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (409,53)

Ber.: 82,12 % C      6,65 % H      3,42 % N

Gef.: 81,89 % C      6,68 % H      3,31 % N

IR (KBr): 3380 w, 3080 m, 3065 m, 3030 m, 3000 m,  
2970 m, 2930 m, 2860 m, 2830 m, 2220 s,  
1700 s, 1610 s, 1580 s, 1510 s, 1490 s,  
1450 s

NMR: 0,95 (D, J = 5 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3,6 (S, 3 H, OCH<sub>3</sub>),  
3,1 - 3,9 (M, 4 H, H<sub>2,3,5,6</sub>), 6,2 - 7,4 (M, 14 H,  
H<sub>Arom.</sub>)

1-(4-Chlorphenyl)-3,5-dimethyl-4-oxo-2,6-diphenyl-  
cyclohexan-1-nitril (21c)

R = Cl

Darstellung wie 21a

Ansatz: 2,6 g (0,01 M) 16 und 1,5 g (0,01 M) 4-Chlor-  
phenylacetonitril

Schmp.: 280 - 281° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,3 g = 56 % d.Th.

Analyse:  $C_{27}H_{24}ClNO$  (413,94)

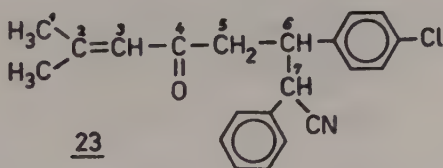
Ber.: 78,38 % C      5,84 % H      3,38 % N      8,56 % Cl

Gef.: 78,19 % C      5,82 % H      3,43 % N      8,23 % Cl

IR (KBr): 3400 w, 3080 m, 3060 m, 3030 m, 2985 m,  
2960 m, 2920 m, 2900 m, 2865 m, 2230 m,  
1705 s, 1600 m, 1585 m, 1490 s, 1450 s,  
1405 m

NMR: 0,95 (D, J = 5 Hz, 6 H,  $CH_3$ ), 3,1 - 3,9 (M, 4 H,  
 $H_{2,3,5,6}$ ), 6,7 - 7,5 (M, 14 H,  $H_{Arom.}$ )

6-(4-Chlorphenyl)-7-cyano-2-methyl-7-phenyl-2-hepten-4-on (23)



Darstellung: 2,2 g (0,01 M) 19b und 1,2 g (0,01 M) Phenyl-  
acetonitril werden mit 0,1 g Natrium als Natriummethylat in  
50 ml Methanol versetzt. Die Mischung wird 24 Stunden am  
Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die ausgefalle-  
nen farblosen Kristalle abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 118 - 119° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,5 g = 73 % d.Th.

Analyse:  $C_{21}H_{20}ClNO$  (337,92)

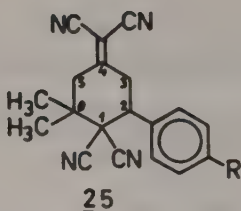
Ber.: 75,56 % C      5,96 % H      4,14 % N      10,48 % Cl

Gef.: 75,38 % C      5,87 % H      4,01 % N      10,75 % Cl

IR (KBr): 3330m, 3065 m, 3040 m, 2940 m, 2910 m, 2235 s,  
1680 s, 1640 s, 1600 m, 1580 m, 1500 s, 1460 s,  
1415 s

NMR: 1,95 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,15 (S, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3,0 (M,  
4 H, CH<sub>2</sub>), 3,65 (M, 1 H, H<sub>2</sub>), 4,4 (D, J = 5 Hz,  
1 H, H<sub>1</sub>), 6,1 (M, 1 H, H<sub>5</sub>), 6,9 - 7,5 (M, 9 H,  
H<sub>Arom.</sub>)

4-Dicyanomethyliden-2,2-dimethyl-6-phenyl-cyclohexan-1,1-  
dinitril (25a)



R = H

Darstellung: 1,85 g (0,01 M) 19a und 1,4 g (0,02 M) Malon-  
säuredinitril werden in 25 ml Methanol mit 50 mg Natrium  
als Natriummethylat versetzt. Die Mischung wird 3 Stunden  
bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit Eisessig neu-  
tralisiert, das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt und der  
Rückstand wird umkristallisiert.

Schmp.: 183 - 184° C (Äthanol)

Ausbeute: 1,4 g = 45 % d.Th.

Analyse: C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (300,36)

Ber.: 75,98 % C            5,37 % H            18,69 % N

Gef.: 75,65 % C            5,40 % H            18,80 % N

IR (KBr): vgl. Abb. 27

NMR vgl. Abb. 28

6-(4-Chlorphenyl)-4-dicyanomethyliden-2,2-dimethyl-  
cyclohexan-1,1-dinitril (25b)

R = Cl

Darstellung wie 25a

Ansatz: 2,2 g (0,01 M) 19b und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 189 - 190° C (Äthanol)

Ausbeute: 0,95 g = 18 % d.Th.

Analyse: C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>4</sub> (334,81)

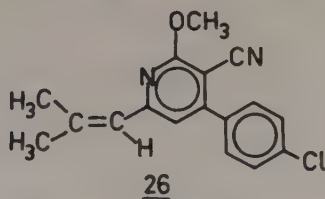
Ber.: 68,16 % C            4,56 % H            16,73 % N            10,58 % Cl

Gef.: 67,87 % C            4,75 % H            16,49 % N            10,20 % Cl

IR (KBr): 3090 w, 3060 w, 2990 m, 2970 m, 2240 s,  
1610 s, 1500 s, 1430 m, 1090 s, 1015 s

NMR: 1,35 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1,55 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
2,4 - 3,4 (m, 5 H, H<sub>3,5,6</sub>), 7,4 (s, 4 H,  
H<sub>Arom.</sub>)

4-(4-Chlorphenyl)-3-cyano-2-methoxy-6-(2-methyl-1-propenyl)-pyridin (26)



Darstellung wie 25b, jedoch vor dem Einengen im Vakuum anfallende gelbe Kristalle abfiltrieren.

Ansatz wie 25b

Schmp.: 225 - 227° C (Äthanol)

Ausbeute: 1,6 g = 53 % d.Th.

Analyse: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O (298,77)

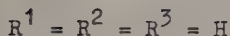
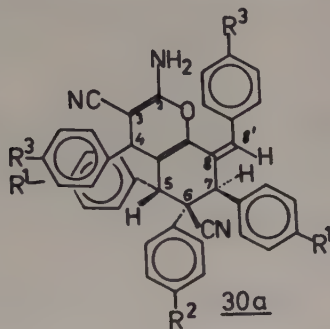
Ber.: 68,34 % C      5,07 % H      9,37 % N      11,86 % Cl

Gef.: 68,01 % C      5,23 % H      9,45 % N      11,46 % Cl

IR (KBr): 3080 w, 3070 w, 3020 w, 2990 m, 2965 m,  
2940 m, 2900 w, 2220 s, 1655 s, 1600 s,  
1587 s, 1540 s, 1500 s, 1455 s, 1405 s,  
1365 s

NMR: 2,0 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,3 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>),  
4,1 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6,15 (m, 1 H, H<sub>vinyl</sub>),  
6,75 (s, 1 H, H<sub>5</sub>), 7,5 (s, 4 H, H<sub>Arom.</sub>)

2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-  
4,5a,6e,7e-tetraphenyl-4H-chromen (30a)



Darstellung: 5,3 g (0,01 M) 8a und 1,4 g (0,02 M) Malon-  
säuredinitril werden in 30 ml Methanol mit 0,1 g Natrium  
als Natriummethylat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird ca.  
3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 1 Stunde  
bilden sich farblose Kristalle. Nach 3 Stunden wird der  
Niederschlag abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 275° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,2 g = 73 % d.Th.

Analyse:  $C_{42}H_{31}N_3O$  (598,77)

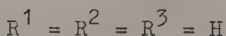
Ber.: 84,97 % C      5,26 % H      7,08 % N

Gef.: 84,53 % C      5,24 % H      6,98 % N

IR (KBr) vgl. Abb. 29

NMR vgl. Abb. 30

2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-  
4,5e,6e,7e-tetraphenyl-4H-chromen (30b)



Darstellung wie 30a

Ansatz: 5,3 g (0,01 M) 9a und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 273 - 275° C (Äthanol)

Ausbeute: 4,0 g = 67 % d.Th.

Analyse:  $C_{42}H_{31}N_3O$  (598,77)

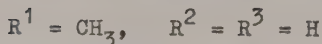
Ber.: 84,97 % C      5,26 % H      7,08 % N

Gef.: 84,53 % C      5,59 % H      7,37 % N

IR (KBr): 3480 s, 3320 s, 3180 m, 3060 m, 3025 m,  
2870 w, 2230 w, 2180 s, 1710 m, 1660 s,  
1628 s, 1596 s, 1493 s, 1455 s, 1400 s,  
1108 s

NMR: 3,8 (S, 1 H,  $H_5$ ), 4,0 (S, 1 H,  $H_4$ ), 4,5 (D,  
J = 2 Hz, 1 H,  $H_7$ ), 4,7 (S, 2 H,  $NH_2$ ),  
6,6 - 7,4 (M, 26 H,  $H_{Arom.}$  u.  $H_8$ )

2-Amino-8-benzyliden-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-5e,7e-  
(4-methylphenyl)-4,6e-diphenyl-4H-chromen (30c)



Darstellung wie 30a

Ansatz: 5,55 g (0,01 M) 9c und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 258 - 261° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,7 g = 43 % d.Th.

Analyse:  $C_{44}H_{35}N_3O$  (621,79)

Ber.: 84,99 % C      5,67 % H      6,75 % N

Gef.: 84,58 % C      5,38 % H      6,65 % N

IR (KBr): 3450 m, 3350 s, 3260 w, 3050 w, 3020 m,  
2910 m, 2860 w, 2220 w, 2180 s, 1660 s,  
1630 s, 1590 s, 1510 s, 1490 m, 1445 s,  
1400 s

NMR: 2,1 (s, =H,  $CH_3$ ), 2,3 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3,7 (s, 1 H,  $H_5$ ),  
4,0 (s, 1 H,  $H_4$ ), 4,6 (d, J = 2 Hz, 1 H,  $H_7$ ),  
4,7 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 6,5 - 7,5 (m, 24 H,  $H_{Arom.}$  u.  $H_8$ .)

2-Amino-8-benzyliden-6e-(4-chlorphenyl)-3,6-dicyano-5,6,7,8-  
tetrahydro-5e,7e-(4-methylphenyl)-4-phenyl-4H-chromen (30d)

$R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = Cl$ ,  $R^3 = H$

Darstellung wie 30a

Ansatz: 5,9 g (0,01 M) 9d und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 246 - 248° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,3 g = 51 % d.Th.

Analyse:  $C_{44}H_{34}ClN_3O$  (656,23)

Ber.: 80,53 % C      5,22 % H      6,40 % N      5,40 % Cl

Gef.: 80,83 % C      5,33 % H      6,21 % N      5,47 % Cl

IR (KBr): 3450 m, 3350 m, 3270 w, 3060 m, 3030 m,  
2915 m, 2850 w, 2220 w, 2180 s, 1670 s,  
1635 s, 1595 s, 1510 s, 1495 m, 1450 s,  
1400 s,

NMR: 2,15 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2,25 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3,85 (s,  
1 H, H<sub>5</sub>), 4,0 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 4,5 (d, J = 2 Hz,  
1 H, H<sub>7</sub>), 4,7 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6,6 - 7,4 (m, 23 H,  
H<sub>Arom.</sub> u. H<sub>8</sub>)

2-Amino-3,6-dicyano-5,6,7,8-tetrahydro-8-(4-methylbenzyliden)-  
4-(4-methylphenyl)-5e,6e,7e-triphenyl-4H-chromen (30e)

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>

Darstellung wie 30a

Ansatz: 5,55 g (0,01 M) 9b und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 280° C (Äthanol)

Ausbeute: 1,9 g = 33 % d.Th.

Analyse: C<sub>44</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O (621,79)

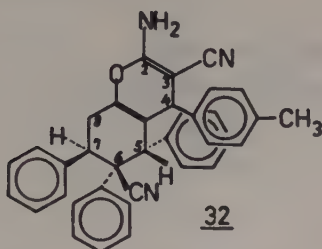
Ber.: 85,00 % C 5,67 % H 6,67 % N

Gef.: 84,45 % C 5,61 % H 6,56 % N

IR (KBr): 3450 w, 3350 m, 3260 w, 3060 m, 3020 m,  
2910 m, 2860 m, 2220 w, 2180 s, 1665 s,  
1625 s, 1590 s, 1510 s, 1490 s

NMR: 2,3 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3,35 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3,75 (s,  
2 H, NH<sub>2</sub>), 3,8 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 4,3 (d, J = 2 Hz,  
1 H, H<sub>7</sub>), 6,2 (d, J = 2 Hz, 1 H, H<sub>8</sub>), 6,6 - 7,7  
(m, 23 H, H<sub>Arom.</sub>)

2-Amino-3,6-dicyano-4-(4-methylphenyl)-5,6,7,8-tetrahydro-  
5a,6e,7e-triphenyl-4H-chromen (32)



Darstellung wie 30a

Ansatz: 4,5 g (0,01 M) 7a und 1,4 g (0,02 M) Malonsäure-  
dinitril

Schmp.: 280 - 281° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,5 g = 68 % d.Th.

Analyse:  $C_{36}H_{29}N_3O$  (519,65)

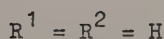
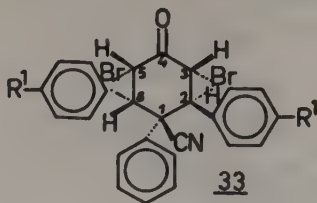
Ber.: 83,20 % C      5,62 % H      8,08 % N'

Gef.: 82,72 % C      5,54 % H      7,81 % N

IR ( $CHCl_3$ ): 3500 m, 3400 m, 3180 w, 3010 m, 2920 w,  
2235 w, 2195 s, 1712 s, 1650 s, 1590 s,  
1500 m, 1455 s, 1400 s

NMR vgl. Abb. 31

3,5-Dibromo-4-oxo-1e,2e,6a-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (33a)



Darstellung: 3,5 g (0,01 M) 4a werden in 30 ml heißem Eisessig gelöst. Zu dieser noch heißen Lösung werden 12,8 g (0,04 M) Brom, in 20 ml Eisessig gelöst, unter ständigem Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird bis zum vollständigen Abkühlen der Lösung weitergerührt. Die Lösung läßt man 24 Stunden im Kühlschrank stehen. Die danach ausgefallenen farblosen Kristalle werden abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 210 - 211° C (Eisessig)

Ausbeute: 4,3 g = 84 % d.Th.

Analyse:  $C_{25}H_{19}Br_2NO$  (509,26)

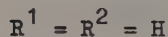
Ber.: 58,96 % C      3,76 % H      2,75 % N      31,38 % Br

Gef.: 59,34 % C      3,84 % H      2,53 % N      31,18 % Br

IR (KBr): 3470 w, 3100 w, 3080 w, 3050 m, 3030 m,  
2925 m, 2225 s, 1750 s, 1660 w, 1600 m,  
1583 m, 1490 s, 1448 s

NMR vgl. Abb. 32

3,5-Dibromo-4-oxo-1e,2e,6e-triphenyl-cyclohexan-1-nitril (33b)



Darstellung wie 33a

Ansatz: 3,5 g (0,01 M) 6a und 12,8 g (0,04 M) Brom

Schmp.: 257 - 258° C (Eisessig)

Ausbeute: 4,5 g = 88 % d.Th.

Analyse:  $C_{25}H_{29}Br_2NO$  (509,26)

Ber.: 58,96 % C      3,76 % H      2,75 % N      31,38 % Br

Gef.: 59,45 % C      3,75 % H      2,58 % N      31,08 % Br

IR (KBr): 3470 w, 3100 w, 3080 w, 3050 m, 2930 m,  
2220 s, 1750 s, 1700 s, 1600 s, 1582 m,  
1490 s, 1448 s

NMR: 3,9 (D, J = 13 Hz, 2 H,  $H_{2,6}$ ), 5,75 (D, J = 13 Hz,  
2 H,  $H_{3,5}$ ), 7,1 (S, 15 H,  $H_{Arom.}$ )

3,5-Dibromo-2e,6a-di-(4-methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-  
4-oxo-cyclohexan-1-nitril (33c)



Darstellung wie 33a

Ansatz: 4,25 g (0,01 M) 4b und 12,8 g (0,04 M) Brom

Schmp.: 245 - 247° C (Eisessig)

Ausbeute: 4,9 g = 85 % d.Th.

Analyse:  $C_{27}H_{22}Br_2N_2O_3$  (582,30)

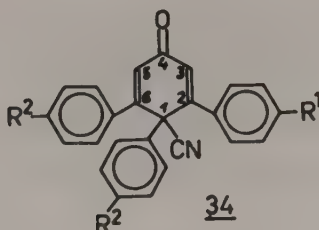
Ber.: 55,69 % C      3,81 % H      4,81 % N

Gef.: 55,30 % C      3,53 % H      4,61 % N

IR (KBr): 3100 w, 3080 m, 3020 w, 2905 m, 2850 m,  
2230 w, 1740 s, 1660 w, 1605 s, 1595 m,  
1515 s, 1450 w

NMR: vgl. Abb. 33

4-Oxo-1,2,6-triphenyl-2,5-cyclohexadien-1-nitril (34a)



$R^1 = R^2 = H$

Darstellung: 5,1 g (0,01 M) 33a oder 33b werden in 50 ml DMF mit 10 g  $CaCO_3$  versetzt und 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das  $CaCO_3$  abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird umkristallisiert.

Schmp.: 149 - 151° C (Äthanol)

Ausbeute: 1,9 g = 56 % d.Th.

Analyse:  $C_{25}H_{17}NO$  (347,42)

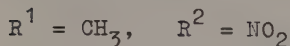
Ber.: 86,43 % C      4,93 % H      4,03 % N

Gef.: 85,83 % C      4,94 % H      3,85 % N

IR (KBr): 3060 m, 3040 m, 3020 m, 2940 w, 2220 w, 1650 s,  
1615 m, 1590 m, 1570 m, 1484 s, 1440 s

NMR: 6,5 (s, 2 H,  $H_{3,5}$ ), 6,8 - 7,3 (m, 15 H,  $H_{Arom.}$ )

2,6-Di-(4-Methylphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-nitril (34b)



Darstellung wie 34a

Ansatz: 5,82 g (0,01 M) 33c

Schmp.: 200 - 202° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,65 g = 63 % d.Th.

Analyse:  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  (420,47)

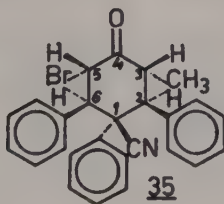
Ber.: 77,13 % C      4,79 % H      6,66 % N

Gef.: 76,84 % C      4,79 % H      6,54 % N

IR (KBr): 3100 w, 3070 w, 3030 w, 3020 w, 2910 w,  
2230 w, 1655 s, 1630 s, 1610 s, 1593 s,  
1520 s, 1405 m, 1340 s

NMR: 2,3 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6,65 (s, 2 H,  $\text{H}_{3,5}$ ), 7,05  
(s, 8 H,  $\text{H}_{\text{Arom.}}$ ), 7,75 (AB-System, 4 H,  $\text{H}_{\text{Arom.}}$ )

5-Bromo-1-(4-chlorphenyl)-3-methyl-4-oxo-2,6-diphenyl-cyclohexan-1-nitril (35)



Darstellung wie 33a

Ansatz: 4,0 g (0,01 M) 20d und 6,4 g (0,02 M) Brom

Schmp.: 225 - 257° C (Eisessig)

Ausbeute: 3,8 g = 80 % d.Th.

Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>BrClNO (478,82)

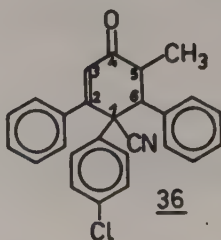
Ber.: 65,22 % C 4,42 % H 2,92 % N

Gef.: 65,43 % C 4,45 % H 2,85 % N

IR (KBr): 3410 w, 3080 m, 3060 m, 3030 m, 2970 m, 2925 m,  
2235 m, 1720 s, 1600 w, 1585 w, 1490 s, 1450 s

NMR: 1,0 (D, J = 6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3,25 (D, J = 12 Hz,  
1 H, H<sub>2</sub>), ca. 3,6 (M, 1 H, H<sub>3</sub>), 3,75 (D, J = 12 Hz,  
1 H, H<sub>6</sub>), 5,65 (D, J = 12 Hz, 1 H, H<sub>5</sub>), 6,7 - 7,4  
(M, 14 H, H<sub>Arom.</sub>)

1-(4-Chlorphenyl)-5-methyl-4-oxo-2,6-diphenyl-2-cyclohexen-  
1-nitril (36)



Darstellung wie 34a

Ansatz: 4,8 g (0,01 M) 35

Schmp.: 193 - 195° C (Äthanol)

Ausbeute: 2,2 g = 56 % d.Th.

Analyse: C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>ClNO (397,90)

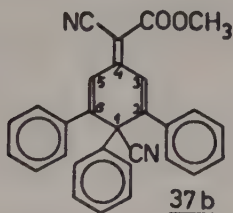
Ber.: 78,48 % C      5,07 % H      3,52 % N      8,90 % Cl

Gef.: 78,18 % C      4,91 % H      3,45 % N      8,60 % Cl

IR (KBr): 3330 w, 3065 w, 3025 m, 2940 w, 2880 w,  
2845 m, 2225 w, 1670 s, 1610 m, 1570 m,  
1490 s, 1443 s

NMR: 1,05 (D,  $J = 5$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3,2 - 3,8 (M, 2 H,  
 $\text{H}_{5,6}$ ), 6,65 (S, 1 H,  $\text{H}_3$ ), 6,7 - 7,5 (M, 14 H,  
 $\text{H}_{\text{Arom.}}$ )

4-Methyliden-(4'-cyano-4'-methoxycarbonyl)-1,2,6-triphenyl-  
2,5-cyclohexadien-1-nitril (37b)



Darstellung: Eine Mischung von 3,5 g (0,01 M) 34a und 1,0 g (0,01 M) Cyanessigsäuremethylester in 25 ml Methanol wird mit 0,1 g Natrium als Natriummethylat versetzt. Die Mischung wird 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach läßt man die Lösung 2 - 3 Tage im Kühlschrank stehen. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle werden abfiltriert und umkristallisiert.

Schmp.: 165 - 166° C (Äthanol)

Ausbeute: 3,1 g = 73 % d.Th.

Analyse:  $C_{29}H_{20}N_2O_2$  (428,49)

Ber.: 81,29 % C      4,70 % H      6,54 % N

Gef.: 80,98 % C      4,53 % H      6,44 % N

IR (KBr) vgl. Abb. 34

NMR vgl. Abb. 35

Literaturverzeichnis

- 1) Michael, J. prakt. Chem., 2 , 35, 349 (1887)
- 2) E.D. Bergmann, D. Ginsburg und R. Pappo, in Organic Reactions, Vol. 10, John Wiley u. Sons, Inc., New York 1959, S. 179f
- 3) H.G.O. Becker, U. Fratz, G. Klose und K. Heller, J. prakt. Chem., 29, 142 (1965)
- 4) W. Borsche, Ann. Chem. 375, 145 (1910), E.P. Kohler und C.S. Dewey, J. Am. Chem. Soc. 46, 1267 (1924)
- 5) R.W. Helmkamp, L.J. Tanghe und J.T. Plati, J. Am. Chem. Soc. 62, 3215 (1940)
- 6) D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, 2. Auflage, Stuttgart 1971, S. 56
- 7) S. Pinchas, J. Laulicht, IR-Spectra of labelled Compounds, Academic Press, London 1971, S. 120-121
- 8) H.-H. Otto, Monatsh. Chem. 104, 526 (1973)
- 9) E. Erlenmeyer, Ber. dtsh. Chem. Ges. 23, 2006 (1900)
- 10) S. Avery, J. Am. Chem. Soc. 50, 2512 (1928)
- 11) A.L. Mc. Clellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W.H. Freeman and Company, San Fransisco und London, 1963
- 12) E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45, 714 (1949)
- 13) J.W. Smith, ibid. 46, 394 (1950)
- 14) H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, 2. Auflage, Verlag Sauerländer, Frankfurt 1972, S. 533

- 15) D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, 2. Auflage, Stuttgart 1971, S. 125 ff
- 16) dto, ibid. S. 87
- 17) G.P. Newshoff und S. Sternhell, Tetrahedron Lett. (London) 1968, 6117
- 18) H. George, H.I. Roth, Tetrahedron Lett. (London) 1971, 4057
- 19) J. Chauvelier, Ann. Chim., (12) 3, 393 (1948)
- 20) J.G. Dinwiddie, Jr., H.M. White und W.J. Day, J. Org. Chem., 27, 327 (1962)
- 21) C.W. Shoppee und B.J.A. Cooke, J.C.S. Perkin I 1975 (22), 2210
- 22) Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 10. Auflage, Berlin 1971, S. 504
- 23) C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 330, 187 (1903); C.V. Gheorghin und B. Arwentiew, Bull. Soc. Chim. 47, 195 (1930); M. Metayer und N. Epinay, Comp. rend. 226, 1095 (1948)
- 24) B. Unterhalt und H.J. Reinhold, Arch. Pharm. 305, 463 (1972)
- 25) H.J. Reinhold, Dissertation Marburg/Lahn 1974
- 26) H.R. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, 2. Auflage, Verlag Sauerländer, Frankfurt 1972, S. 531
- 27) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron Lett. 25, 691 (1969)
- 28) F.R. Japp und W. Maitland, J. Chem. Soc. 85, 1473 (1904)

- 29) P. Yates, N. Yoda, W. Brown und B. Mann, J. Am. Chem. Soc. 80, 202 (1958); vgl. auch V.S. Abramov und V.K. Khairrullin, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 23, 77 (1957) C.A. 52, 10902c (1958)
- 30) D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, 2. Auflage, Stuttgart 1971, S. 113
- 31) C.W. Shoppee und B.J.A. Cooke, J.C.S. Perkin I 1972, 2271
- 32) C.F.H. Allen, J.A. van Allen und J.F. Tinker, J. Org. Chem. 20, 1387 (1955)
- 33) S. Hirano, T. Hiyama und H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1974, 1429
- 34) D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, 2. Auflage, Stuttgart 1971, S. 187
- 35) J. Terpinsky und T. Kozluk, Roczn. Chem. 48, 29 (1974); C.A. 81, 135491d (1974)
- 36) Nguyen Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 113 ff
- 37) G. Montaudo und S. Caccamese, J. Org. Chem. 38, 710 (1973)
- 38) H. Stobbe und K. Bremer, J. prakt. Chem., 1, 123 (1929)
- 39) Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 8. Auflage, Berlin 1968, S. 439
- 40) H.-H. Otto, Arch. Pharm. 305, 913-918 (1972)
- 41) K. Hohenlohe, Monatsh. Chem. 89, 469-478 (1958)
- 42) Kroeger und Stewart, J. Chem. Soc. B 1970, 213-217
- 43) H.-H. Otto, Arch. Pharm. 307, 422-426 (1973)

- 44) L. Birkofer, S.M. Kim und H.D. Engels,  
Chem. Ber. 95, 1495 (1962)
- 45) Organicum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
8. Auflage, Berlin 1968, S. 371
- 46) J.P. Schaefer und J.J. Bloomfield in Organic Reactions  
Vol. 15, John Wiley u. Sons, Inc., New York 1967, S. 28
- 47) K.L. Cook und A.J. Waring, J.C.S. Perkin I 1973, 529
- 48) Ernest L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffver-  
bindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 293
- 49) Koji Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy,  
Naukodo Company Limited, Tokyo 1962, S. 52
- 50) A.T. Bottini und J. Gal, J. Org. Chem. 36, 1718 (1971)
- 51) J.T. Clerc, E. Pretsch, S. Sternhell,  
<sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlags-  
gesellschaft, Frankfurt/Main 1973, S. 115 f

## Lebenslauf

Am 15. Februar 1945 wurde ich, Ulrich Ebner, als Sohn von Ludwig Ebner und dessen Ehefrau Dorothea, geb. Eller, in Hergershausen/Kreis Dieburg geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Friedrich-Ebert-Schule in Darmstadt. Anschließend setzte ich meine Schulausbildung an der Justus-Liebig-Schule, Gymnasium für Jungen, in Darmstadt fort. Dort legte ich am 19. Februar 1964 die Reifeprüfung ab.

Vom Sommersemester 1964 bis zum Wintersemester 1966/67 studierte ich Elektrotechnik an der Technischen Hochschule in Darmstadt.

Vom 1. April 1967 bis zum 31. März 1969 war ich als Praktikant in der Einhorn-Apotheke in Offenbach tätig. Im Februar 1969 legte ich die Pharmazeutische Vorprüfung in Darmstadt ab.

Im Sommersemester 1969 begann ich das Pharmaziestudium an der Philipps-Universität in Marburg, das ich am 4. Juli 1972 mit der Pharmazeutischen Staatsprüfung abschloß. Im Sommersemester 1972 absolvierte ich dort ein Fortgeschrittenen-Praktikum und begann anschließend, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Otto, an der vorliegenden Dissertation zu arbeiten.

Meine Approbation als Apotheker erhielt ich am 30. August 1974. Seit 1. November 1972 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft und seit 1. Juli 1974 als wissenschaftlicher Angestellter an der Philipps-Universität in Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Büsing, Dehnicke, Dimroth, Ebel, Haake, Hartke, Kating, Kirmse, List, Nultsch, Otto, Schmitz, Seitz, Siess, Stuke, Unterhalt, Walcher, Wichtl, Willhuhn.













